

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par :
Mathias Barreau

Étude de la réduction catalytique sélective (SCR) des NO_x par un mélange éthanol-ammoniac

Directeur(s) de Thèse :
Xavier Courtois, Fabien Can

Soutenue le 24 octobre 2017 devant le jury

Jury :

Président	Florence Epron	Directrice de recherche CNRS, Université de Poitiers
Rapporteur	Marco Daturi	Professeur des Universités, Université de Caen
Rapporteur	Philippe Vernoux	Directeur de recherche CNRS, Université de Lyon
Membre	Xavier Courtois	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Fabien Can	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Maria Elena Galvez-Parruca	Maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie

Pour citer cette thèse :

Mathias Barreau. *Étude de la réduction catalytique sélective (SCR) des NO_x par un mélange éthanol-ammoniac* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement - Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :

Mathias Barreau

Maître ès Sciences

Etude de la Réduction Catalytique Sélective (SCR) des NO_x par un mélange éthanol-ammoniac

Directeur de Thèse : Xavier Courtois

Co-directeur de Thèse : Fabien Can

Soutenue le 24 Octobre 2017 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Marco Daturi, Professeur, ENSICAEN, Caen

Philippe Vernoux, Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON, Lyon

Examineurs :

Maria Elena Galvez-Parruca, Maître de Conférences HDR, IJLRA, Paris

Florence Epron, Directrice de Recherche CNRS, IC2MP, Poitiers

Fabien Can, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers

Xavier Courtois, Maître de Conférences HDR, IC2MP Poitiers

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I- 1. Introduction	3
I- 2. Gaz d'échappements Diesel	4
I- 2.1. Le moteur Diesel.....	4
I- 2.2. Composition d'un gaz d'échappement Diesel	4
I- 2.3. Normes de rejets - Législation	5
I- 3. Sources et impacts des NO_x	6
I- 3.1. Principales sources d'émission	6
I- 3.2. Formation des NO _x venant de combustion	7
I- 3.2.1. Le NO thermique	7
I- 3.2.2. Le NO précoce.....	7
I- 3.2.3. Le NO du combustible.....	7
I- 3.3. Equilibre NO-NO ₂	8
I- 3.4. Impacts sur la santé.....	8
I- 3.4.1. Conséquences directes	8
I- 3.4.2. Conséquences indirectes.....	9
I- 3.5. Impacts sur l'environnement	9
I- 4. Méthodes de traitement des polluants post-combustion	11
I- 4.1. Différences gaz d'échappement Diesel/Essence	11
I- 4.2. Pour les moteurs à essence	11
I- 4.3. Traitement des polluants pour les moteurs en régime pauvre	13
I- 4.3.1. Elimination de CO et des HC imbrûlés	13
I- 4.3.2. Elimination des suies (ou PM)	14
I- 4.3.3. Elimination des NO _x	14
I- 5. Description des systèmes catalytiques de dépollution des NO_x en milieu pauvre	16
I- 5.1. Décomposition directe de NO	16
I- 5.2. Le piège à NO _x (NSR)	16
I- 5.3. La réduction catalytique sélective (SCR)	17
I- 6. Procédés SCR	18

I- 6.1. NH ₃ ou Urée-SCR.....	18
I- 6.1.1. Généralités.....	18
I- 6.1.2. Utilisation de l'urée.....	18
I- 6.1.3. Matériaux catalytiques.....	20
I- 6.1.4. Bilan.....	25
I- 6.2. HC-SCR.....	26
I- 6.2.1. Zéolithes échangées.....	26
I- 6.2.2. Catalyseurs métalliques supportés sur oxyde.....	28
I- 6.2.3. Mécanisme de formation de N ₂	29
I- 6.2.4. Bilan sur une possible application.....	31
I- 6.3. EtOH-SCR sur Ag/Al ₂ O ₃	31
I- 6.3.1. Mécanisme de formation de N ₂	32
I- 6.3.2. Tolérance au soufre.....	32
I- 6.3.3. Bilan sur une possible application.....	33
I- 6.4. Ajout de H ₂ en SCR sur matériaux à base d'argent.....	33
I- 6.4.1. (H ₂ +HC)-SCR.....	33
I- 6.4.2. (H ₂ +NH ₃)-SCR.....	34
I- 7. Conclusion.....	36
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	47
II- 1. Préparation des catalyseurs.....	47
II- 1.1. Catalyseurs de type Ag/Al.....	47
II- 1.2. Catalyseurs bimétalliques de type 2% Ag-0,5% X/Al.....	47
II- 1.3. Catalyseurs de type WO ₃ /Ce-Zr.....	48
II- 1.4. Catalyseur 1% Pt/Al ₂ O ₃	48
II- 2. Caractérisation des catalyseurs.....	48
II- 2.1. Porosité et surface spécifique mesurée par physisorption d'azote.....	49
II- 2.2. Structure par diffraction des rayons X.....	50
II- 2.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission.....	51
II- 2.4. Réductibilité des espèces métalliques par H ₂ -RTP.....	52
II- 2.5. Espèces argent par spectrophotométrie UV-Visible sur poudre.....	53
II- 2.6. Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par infrarouge.....	53
II- 3. Tests catalytiques.....	56

II- 3.1. Tests catalytiques sous flux continu	56
II- 3.1.1. Dispositif expérimental	56
II- 3.1.2. Conditions opératoires	58
II- 3.1.3. Analyse des résultats	61
II- 3.2. Etude de l'adsorption de mélanges complexes suivie par infrarouge in situ	61
II- 3.2.1. Description du dispositif expérimental.....	61
II- 3.2.2. Conditions opératoires.....	63
Chapitre III : Etudes préliminaires.....	65
III- 1. Introduction	65
III- 2. NH₃-SCR sur catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr	66
III- 2.1. Introduction.....	66
III- 2.2. Caractérisations des catalyseurs de type WO ₃ /Ce-Zr	67
III- 2.2.1. Caractérisations structurales.....	67
III- 2.2.2. Caractérisations physico-chimiques	68
III- 2.3. Activité des trois matériaux de type WO ₃ /Ce-Zr en NH ₃ -SCR	71
III- 2.4. Effet du rapport NO ₂ /NO _x entrant sur la conversion des NO _x (6% WO ₃ /Ce-Zr).....	73
III- 2.5. Mécanismes de réaction	74
III- 2.5.1. Mécanismes d'obtention de N ₂	74
III- 2.5.2. Réactions secondaires.....	76
III- 3. EtOH-SCR	78
III- 3.1. Introduction.....	78
III- 3.2. Caractérisations des catalyseurs de type Ag/Al	78
III- 3.2.1. Caractérisations structurales.....	78
III- 3.2.2. Caractérisations physico-chimiques	81
III- 3.3. Activité en EtOH-SCR.....	84
III- 3.3.1. Réactivité en phase gaz	84
III- 3.3.2. Activité du support	85
III- 3.3.3. Activité du catalyseur 2% Ag/Al.....	86
III- 3.3.4. Influence de la teneur en argent.....	89
III- 3.4. Bilan	90
III- 3.4.1. Mécanisme de formation de N ₂	90
III- 3.4.2. Produits secondaires	96

III- 4. Bilan/Perspectives.....	98
III- 4.1. Comparaison propriétés des matériaux en NH ₃ -SCR et EtOH-SCR.....	98
III- 4.2. Comparaison des mécanismes d'obtention de N ₂ et limitations	98
III- 4.3. Effet de l'ajout de NH ₃ en condition de EtOH-SCR à 200°C.....	102
III- 5. Conclusion.....	104
Chapitre IV : Etude de l'activité du catalyseur 2%Ag/Al en (EtOH+NH₃)-SCR.....	113
IV- 1. Introduction	113
IV- 2. Effet de l'ajout de NH₃ en EtOH-SCR sur 2%Ag/Al.....	114
IV- 2.1. Activité SCR entre 175 à 500°C	114
IV- 2.2. Distributions de NO et NO ₂ en EtOH-SCR et (EtOH+NH ₃)-SCR.....	116
IV- 2.3. Activité du support Al ₂ O ₃ en EtOH-SCR et (EtOH+NH ₃)-SCR.....	117
IV- 3. Propriétés catalytiques du 2%Ag/Al en NH₃-SCR.....	119
IV- 3.1. NH ₃ -SCR avec NO seul (condition Standard).....	119
IV- 3.2. Effet du rapport NO ₂ /NO _x entrant	120
IV- 3.2.1. NO ₂ /NO _x = 0,5	120
IV- 3.2.2. NO ₂ /NO _x = 1	121
IV- 3.2.3. Activité du support Al	122
IV- 3.3. Conclusion	122
IV- 4. Interactions entre l'ammoniac, l'éthanol et ses sous-produits carbonés.....	123
IV- 4.1. Influence de NH ₃ sur la conversion de l'éthanol et la distribution des sous-produits carbonés	123
IV- 4.2. Tests d'oxydation de EtOH, NH ₃ et EtOH/NH ₃ (en absence de NO _x).....	124
IV- 4.3. Réactivité de l'acétaldéhyde en SCR et en test d'oxydation	125
IV- 4.3.1. Hypothèse d'un intermédiaire de type imine par réaction entre NH ₃ et l'acétaldéhyde.....	125
IV- 4.3.2. Activité deNO _x en CH ₃ CHO-SCR et (CH ₃ CHO+NH ₃)-SCR.....	127
IV- 4.3.3. Comparaison des conversions de l'acétaldéhyde et de l'ammoniac	129
IV- 4.4. Conclusion	130
IV- 5. Interactions entre NH₃ et les espèces H* de surface provenant de l'oxydation de l'éthanol.....	131
IV- 5.1. Activité du 2% Ag/Al en (H ₂ +NH ₃)-SCR	131
IV- 5.1.1. (H ₂ +NH ₃)-SCR sur support	132

IV- 5.1.2. (H ₂ +NH ₃)-SCR en condition Standard sur 2% Ag/Al.....	132
IV- 5.1.3. (H ₂ +NH ₃)-SCR en condition Fast sur 2% Ag/Al	136
IV- 5.1.4. Bilan	136
IV- 5.2. Comparaison (H ₂ +NH ₃)-SCR et (EtOH+NH ₃)-SCR.....	137
IV- 5.2.1. Estimation de « H ₂ » formé en EtOH-SCR	137
IV- 5.2.2. Comparaison des gains procurés par NH ₃ en EtOH-SCR et H ₂ en NH ₃ -SCR .	138
IV- 5.3. Conclusion	139
IV- 6. Caractérisation par infra-rouge in situ des espèces adsorbées en (EtOH+NH₃)-SCR à 200°C.....	140
IV- 6.1. Etude de l'adsorption des réactifs EtOH, NO, NH ₃ et O ₂	140
IV- 6.1.1. Adsorption de NO seul ou en présence de O ₂	140
IV- 6.1.2. Adsorption de NH ₃	143
IV- 6.1.3. Adsorption de EtOH avec ou sans O ₂	143
IV- 6.1.4. Résumé des attributions.....	145
IV- 6.2. Adsorptions compétitives	146
IV- 6.2.1. Tests préliminaires de TPD	146
IV- 6.2.2. Adsorption de NH ₃ après (EtOH-O ₂)	147
IV- 6.2.3. Adsorption de NH ₃ après (NO-O ₂).....	148
IV- 6.2.4. Adsorption NH ₃ après (EtOH-O ₂) puis (NO-O ₂)	149
IV- 6.2.5. Mise en évidence des espèces HNO _x dans la région 3000 – 3900 cm ⁻¹	151
IV- 7. Etablissement du schéma réactionnel en (EtOH+NH₃)-SCR.....	154
IV- 8. Conclusion	157
Chapitre V : Optimisations du système (EtOH+NH₃)-SCR.....	163
V- 1. Introduction	163
V- 2. Variation des conditions opératoires en (EtOH+NH₃)-SCR avec le catalyseur 2%Ag/Al.....	164
V- 2.1. Effet de la concentration en NH ₃ ajouté.....	164
V- 2.1.1. Effet de la concentration en NH ₃ sur la conversion des NO _x	164
V- 2.1.2. Effet de la concentration en NH ₃ sur les concentrations des produits azotés...	164
V- 2.1.3. Effet de la concentration en NH ₃ sur la conversion de l'éthanol	166
V- 2.1.4. Bilan	166
V- 2.2. Effet de la concentration en EtOH	167
V- 2.2.1. Effet de la concentration en EtOH-SCR.....	167

V- 2.2.2. Effet de la concentration en (EtOH+NH ₃)-SCR.....	168
V- 2.2.3. Bilan	169
V- 2.3. Effet du rapport NO ₂ /NO _x entrant.....	170
V- 2.3.1. EtOH-SCR.....	170
V- 2.3.2. (EtOH-NH ₃)-SCR.....	170
V- 2.4. Conclusion.....	171
V- 3. Optimisation du catalyseur Ag/Al	172
V- 3.1. Effet de la teneur en argent	172
V- 3.1.1. En EtOH-SCR (rappels chapitre III section 2)	172
V- 3.1.2. (EtOH+NH ₃)-SCR.....	173
V- 3.2. Ajout de dopants métalliques	174
V- 3.3. Conclusion.....	176
V- 4. Configuration double-lit 2%Ag/Al + 6%WO₃/Ce-Zr.....	177
V- 4.1. Introduction	177
V- 4.2. Activité du catalyseur 6%WO ₃ /Ce-Zr en SCR	178
V- 4.2.1. Activité du catalyseur 6%WO ₃ /Ce-Zr en SCR avec NH ₃ (rappels).....	178
V- 4.2.2. Activité du catalyseur 6%WO ₃ /Ce-Zr en SCR avec EtOH.....	178
V- 4.2.3. Activité du catalyseur 6%WO ₃ /Ce-Zr en SCR avec EtOH/NH ₃	180
V- 4.3. Activité du double lit en EtOH-SCR et (EtOH+NH ₃)-SCR.....	181
V- 4.3.1. Tests préliminaires avec une quantité double de catalyseur.....	181
V- 4.3.2. Activité du double-lit en EtOH-SCR.....	182
V- 4.3.3. Activité du double-lit en (EtOH+NH ₃)-SCR.....	185
V- 4.3.4. Etude de la réactivité sur 6%WO ₃ /Ce-Zr en (EtOH+NH ₃)-SCR (double lit) ..	186
V- 4.3.5. Bilan	190
V- 4.4. Evaluation du catalyseur 2%Ag/Al et du double-lit en (EtOH+Urée)-SCR.....	190
V- 4.4.1. Tests préliminaires.....	191
V- 4.4.2. (EtOH+Urée)-SCR avec le catalyseur 2%Ag/Al et le double-lit	192
V- 5. Conclusion.....	194
Conclusion générale.....	199

Annexes

Introduction générale

De nombreux problèmes de santé et environnementaux sont intimement liés aux activités anthropiques. Ils sont en partie liés aux nombreux rejets de polluants dans l'atmosphère, qui contribuent au réchauffement climatique et altèrent directement la qualité de l'air. Le CO₂, principal gaz à effet de serre, contribue directement au réchauffement global de la planète, tandis que d'autres polluants comme les oxydes d'azotes (NO_x) ou les suies affectent des zones géographiques plus restreintes. Ces polluants sont en effet principalement retrouvés dans les zones de grande densité en population où ils altèrent fortement la qualité de vie. Par exemple, en France, il est estimé que la pollution de l'air est responsable d'environ 50 000 morts en 2016. En d'autres termes, la pollution de l'air est considérée comme la troisième cause de mortalité en France, derrière le tabac et l'alcool. Il est également estimé que les deux tiers de ces décès seraient évitables par des limitations importantes d'émission de polluants.

Le transport routier tient une part importante dans les émissions de divers polluants tels que le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrulés, les suies (PM) et les oxydes d'azotes (NO_x). C'est la raison pour laquelle des normes de rejets ont été imposées aux constructeurs automobiles, notamment en Amérique du Nord, au Japon et en Europe. Ces normes, de plus en plus strictes, nécessitent le recours à des systèmes de post-traitements des gaz d'échappements. Dans le cas des véhicules essence, un seul catalyseur (trois-voies), très efficace, est utilisé pour éliminer CO, les HC et les NO_x. Le principal inconvénient des moteurs à essence est leur rendement énergétique faible comparé aux véhicules Diesel, ce qui se traduit par des émissions plus importantes de CO₂. Les prochains véhicules essence fonctionneront probablement dans des conditions de combustion proches de celles des véhicules Diesel, ce qui rendra le catalyseur trois-voies inefficace.

Le traitement des polluants de véhicules Diesel (et des véhicules fonctionnant en régime pauvre de manière générale) se révèle bien plus complexe. Depuis la norme Euro 6 (2014), le système classique de post-traitement comprend plusieurs unités interconnectées, dont le catalyseur de Réduction Sélective Catalytique (SCR) des NO_x. Le procédé d'urée-SCR est, de nos jours, le plus commercialisé. Pour cela, une solution aqueuse d'urée (commerciallement connue sous le nom d'AdBlue®) est directement injectée dans la ligne d'échappement. L'urée injectée se décompose ensuite en ammoniac, qui va finalement servir de réducteur des NO_x. Ce procédé présente cependant certains inconvénients, comme la limitation d'activité du catalyseur à basse température ($T < 250^{\circ}\text{C}$), notamment lors de la phase de chauffe du véhicule, qui induit des rejets importants de NO_x. Les scandales récents avec plusieurs constructeurs automobiles attestent de cette difficulté à atteindre les dernières normes en vigueur en limitant l'impact financier pour le consommateur.

Ce travail de thèse, financé par une allocation de recherche attribuée par l'ancienne région Poitou-Charentes, s'inscrit dans une démarche d'amélioration de l'activité SCR à basse température, avec l'évaluation d'un mélange de réducteur ammoniac/éthanol. Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le **Chapitre I** est un état de l'art sur la problématique des polluants émis par le parc automobile, en se focalisant plus précisément sur les NO_x : origine, nocivité et méthodes pour limiter leurs rejets

(avantages et inconvénients). La fin de l'étude bibliographique est consacrée aux différents procédés de SCR, en fonction du réducteur utilisé, avec les matériaux catalytiques associés.

Le **Chapitre II** est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse, que ce soit pour la préparation des catalyseurs, leur caractérisation ou bien leur évaluation en test catalytique.

Le **Chapitre III** est consacré à la comparaison des procédés de NH_3 -SCR et EtOH-SCR. Dans le cas de l'ammoniac, une série de matériaux $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ a été évaluée, après une première partie de caractérisation. Un bilan est ensuite dédié au mécanisme de réaction. De la même manière, une série de matériaux $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été caractérisée puis évaluée en EtOH-SCR. Cette partie se conclue par une comparaison des deux procédés. Dans ce contexte, une importance particulière a été accordée à la détermination des raisons des limitations de chaque procédé, notamment à basse température.

Le **Chapitre IV**, qui s'appuie sur les conclusions du Chapitre III, s'articule autour de l'évaluation de l'activité SCR du matériau $2\%\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec la co-addition d'éthanol et d'ammoniac. Le cœur de ce chapitre est ensuite consacré à l'établissement de l'origine de la synergie constatée lors du co-ajout d'éthanol et d'ammoniac. Pour cela, le matériau a été évalué par diverses combinaisons de réducteurs (NH_3 , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NH}_3$, $\text{H}_2 + \text{NH}_3$). En complément, une partie du travail réalisé a été consacrée à l'étude de la réactivité de différentes espèces adsorbées en surface de matériau par analyse infrarouge in situ. Pour clore ce chapitre, une dernière partie est dédiée à l'établissement du mécanisme de (EtOH+ NH_3)-SCR.

Enfin, le **Chapitre V** complète le chapitre précédent par une étude des différents moyens d'optimiser ce nouveau procédé de (EtOH+ NH_3)-SCR, en termes d'activité de NO_x mais aussi dans le but de limiter les rejets d'ammoniac et de composés carbonés. Dans ce contexte, une première partie porte sur l'étude de l'impact de la concentration de chaque réactif. Une seconde partie est ensuite consacrée à l'optimisation du catalyseur, via l'étude de l'effet du pourcentage d'argent mais aussi par l'ajout de dopants. Enfin, une dernière partie est dédiée à l'évaluation d'un double-lit composé du catalyseur $2\%\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ placé en amont du catalyseur $6\%\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$, dans le but d'optimiser l'utilisation des composés présents dans le mélange réactionnel. Avant de conclure, une solution contenant de l'urée et de l'éthanol a également été évaluée, afin d'évaluer de potentielles interactions susceptibles d'affecter l'activité SCR.

Chapitre I : Etude bibliographique

I- 1. Introduction

De nos jours, la pollution de l'air est reconnue comme un risque majeur pour la santé. Selon un rapport de la Banque mondiale, en 2013, il est estimé qu'un décès sur dix dans le monde est imputable à la pollution de l'air. Outre les matières particulaires (PM) et l'ozone troposphérique (O₃), l'OMS attribue également l'aggravation de la qualité de l'air aux oxydes d'azotes (NO_x : NO + NO₂), considérés comme des polluants de premier plan. Ces oxydes d'azote sont majoritairement d'origine anthropique et proviennent en grande partie de réactions liées aux phénomènes de combustion. Par conséquent, les véhicules routiers, et plus particulièrement les véhicules Diesel, sont une source importante de NO_x. De plus, les véhicules routiers sont également responsables de l'émission d'autres polluants tels que les micro particules abordées plus haut, les hydrocarbures imbrûlés (HC) ainsi que le monoxyde de carbone (CO), sans compter le dioxyde de carbone qui n'impacte pas directement la qualité de l'air (non toxique) mais contribue au réchauffement climatique.

Le parc automobile mondial ne cessant de s'accroître, des normes de rejets de polluants ont été imposées aux constructeurs automobiles afin de limiter les émissions polluantes dans l'atmosphère. Au sein de l'Union Européenne, les premières normes Euro sont apparues à partir de 1993 et traitaient du cas des PM, de CO et de la somme HC + NO_x. Ce n'est qu'en 2001 qu'une limitation spécifique pour les NO_x est entrée en vigueur. Plus les années passent et plus les directives sont strictes concernant les NO_x, imposant l'utilisation de systèmes complexifiés (voir évaluation des normes partie I-2.3).

Pour des raisons de conception du moteur et un mélange air-carburant « pauvre » (excès de O₂) lors de la combustion du carburant, un moteur Diesel émet en moyenne plus de particules et de NO_x qu'un moteur à essence, mais moins de CO et de HC. Cependant, les efforts réalisés pour réduire le taux d'émission de CO₂ dans les véhicules essence conduisent aussi à brûler le carburant dans un milieu plus pauvre en réducteur (donc plus riche en oxygène). En conséquence, les conditions se rapprochant des moteurs Diesel, les futurs moteurs à essence tendent à émettre plus de PM et de NO_x que les anciennes versions.

Dans ce chapitre sont détaillées les problématiques de l'émission des oxydes d'azotes par les véhicules routiers. Après la présentation de leur provenance, de leur impact sur la santé et l'environnement, une grande partie de cet état de l'art est ensuite consacré aux différents moyens mis en œuvre pour limiter leur émission dans l'atmosphère, tout en limitant également le rejet des autres polluants de combustion.

I- 2. Gaz d'échappements Diesel

I- 2.1. Le moteur Diesel

En 1892, Rudolf Diesel dépose un brevet à Berlin, décrivant un moteur à combustion interne dont l'allumage se fait par auto-inflammation du carburant. L'idée est de compresser fortement le carburant injecté (du charbon pulvérisé à l'époque), permettant ainsi une élévation de la température de la chambre de l'ordre de 700 à 900°C [1]. A l'époque où les moteurs reposent uniquement sur un allumage commandé et ont un rendement faible, son système permet un rendement énergétique bien plus élevé.

Diesel améliora ce système en inventant le premier moteur Diesel en 1897, avec du pétrole brut comme carburant [2]. Seulement, en raison de son poids, ce moteur n'est utilisable que pour des engins lourds. Il faut attendre la fin des années 1930 pour voir la commercialisation des premières voitures de tourisme à moteur diesel par Mercedes et Peugeot [3].

I- 2.2. Composition d'un gaz d'échappement Diesel

Dans le moteur Diesel, l'air et le carburant sont mélangés et compressés fortement pour réaliser la combustion. Une combustion complète du carburant par O₂ ne devrait entraîner que la formation de dioxyde de carbone et d'eau, qui composent en moyenne 12 et 11% du gaz d'échappement, comme le montre la Figure I-1.

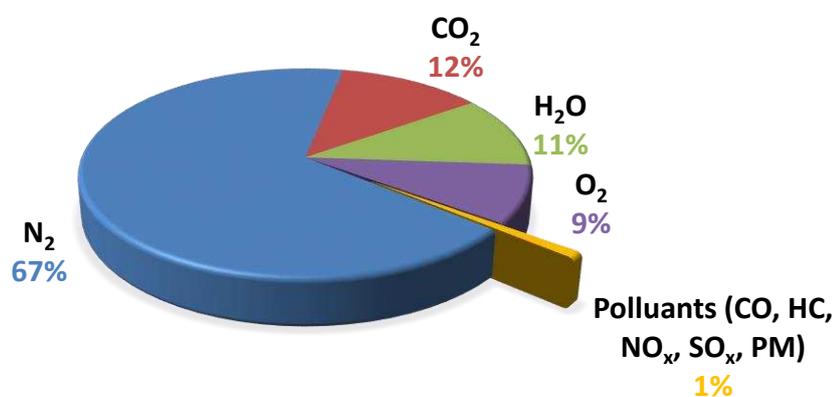


Figure I-1. Composition moyenne d'un gaz d'échappement Diesel [4].

Cependant, plusieurs conditions comme le rapport entre la quantité d'air et de carburant (Air/fuel ratio A/F), la variation de la température de combustion ou bien la présence de turbulences ne le permettent pas [4], [5]. En conséquence, plusieurs polluants sont générés : les particules fines (PM), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures non brûlés (HC), les oxydes de soufre (SO_x) et les oxydes d'azote (NO_x).

Ces polluants sont intimement liés à de nombreux problèmes de santé et environnementaux. Un moteur à essence émet également tous ces polluants, à des concentrations différentes (cf. partie I-4.1).

I- 2.3. Normes de rejets - Législation

Depuis 30 ans, de nombreux acteurs mondiaux ont légiféré pour que ces gaz d'échappements respectent des normes de rejets. Plusieurs pays et régions du globe ont instauré des directives visant à limiter les émissions de polluants. L'Union Européenne est dotée de la norme Euro qui évolue avec les avancées scientifiques depuis 1993. Le Tableau I-1 ci-dessous présente les normes de rejets appliquées aux véhicules légers Diesel au cours du temps [6].

Tableau I-1. Limites d'émission de polluants dans les véhicules légers à moteur Diesel imposées par les normes Euro

Norme	Année de validité	PM (mg/km)	CO (mg/km)	NO _x (mg/km)	HC (mg/km)	HC+NO _x (mg/km)
Euro 1	1993	140	2720	-	-	970
Euro 2	1997	80	1000	-	-	700
Euro 3	2001	50	640	500	-	560
Euro 4	2006	25	500	250	-	300
Euro 5	2011	4,5	500	180	-	230
Euro 6	2015	4,5	500	80	-	170

Les premières limitations ont concerné les émissions des particules, du monoxyde de carbone, alors que les NO_x et les HC imbrûlés étaient regroupés. A partir de 2001 apparaissent les limitations spécifiques pour les NO_x, devenant ensuite de plus en plus drastiques avec les années. Le passage récent à la norme Euro 6 implique une diminution d'émission de NO_x de 56% par rapport à la norme précédente, ce qui est considérable et a demandé des efforts supplémentaires pour soit empêcher sa formation, soit l'éliminer efficacement. La dangerosité élevée de ce polluant explique la raison de ces limitations sévères (cf. I-3.4 et I-3.5).

I- 3. Sources et impacts des NO_x

Le terme NO_x désigne les composés contenant de l'azote et de l'oxygène à différents degrés d'oxydation. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂ sont les principaux NO_x émis par les moteurs de véhicules, tandis que le protoxyde d'azote N₂O peut être émis dans la chaîne de post-traitement. Le tétraoxyde d'azote N₂O₄, le trioxyde d'azote N₂O₃ mais également les acides nitreux HNO₂ et nitrique HNO₃ composent également cette catégorie [7], [8]. Couramment, le terme NO_x est le plus souvent utilisé pour désigner NO et NO₂ uniquement, car ce sont les composés les plus concentrés dans notre environnement proche.

I- 3.1. Principales sources d'émission

Les NO_x proviennent de différentes sources, décrites dans la Figure I-2 :

- Ils peuvent provenir de sources stationnaires comme les industries.
- Ils sont également produits naturellement par la foudre, les feux de forêts, ou le volcanisme. De plus, ils sont également émis par les sols lors de processus de dénitrification.
- Pour finir, ils proviennent majoritairement de sources mobiles (transport).

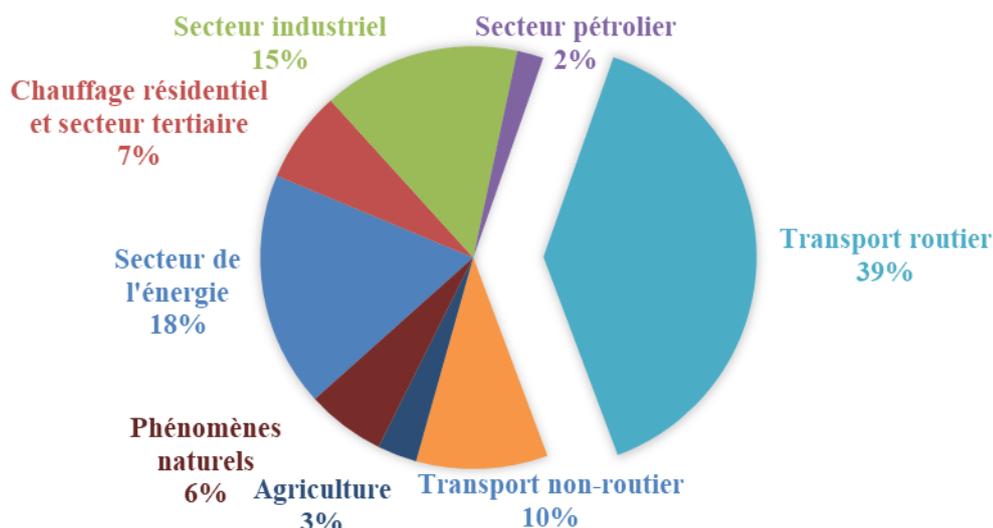


Figure I-2. Principales sources d'émission des NO_x au sein de l'Union Européenne en 2013 [9].

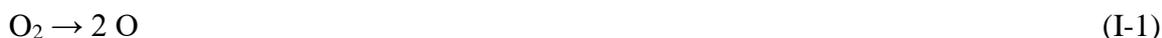
La source majeure des NO_x provient des poids-lourds et du secteur automobile, qui représente 39% des émissions dans l'atmosphère. Cependant, les limitations abordées dans la partie I-2.3 ont permis une nette amélioration. En 2001, 6000 kT de NO_x ont été émises par ce secteur contre moins de 4500 kT en 2010 [10]. Les NO_x provenant du secteur automobile sont formés pendant la combustion du carburant, comme le décrit la partie suivante.

I- 3.2. Formation des NO_x venant de combustion

Trois mécanismes de formation de NO_x sont identifiés lors des processus de combustion. Globalement, NO est formé lors de la combustion et réagit rapidement par la suite avec l'oxygène de l'air pour conduire à la formation de NO₂.

I- 3.2.1. Le NO thermique

Le NO thermique apparaît à des températures supérieures à 1000°C. Ce NO est essentiellement formé par réaction entre N₂ et O₂ à cause de temps de résidence longs, à une température très élevée [11]. Plus la température est élevée, plus N₂ et O₂ réagissent rapidement. Ces réactions ont pour intermédiaires des radicaux libres tels que N et O, que décrit le mécanisme de Zeldovich (1947) ci-dessous [12].



Premièrement, N₂ est attaqué par un atome d'oxygène pour former le radical azote ainsi que NO. N réagit en retour avec O₂ et forme une molécule de NO en plus de régénérer O. L'addition des équations (I-2) et (I-3) donne l'équation-bilan suivante :



De surcroît, une autre réaction est possible entre N et des radicaux OH, comme décrit par l'équation suivante :



Il est établi que le mécanisme de Zeldovich est la principale source de NO des véhicules Diesel, à cause de la température très élevée de la chambre de combustion.

I- 3.2.2. Le NO précoce

A la suite des travaux de Zeldovich pour expliquer l'origine de NO, Fenimore (1971) a décrit une autre possibilité [13]. Le NO précoce est dû à la présence de radicaux libres carbonés tels que C, CH ou bien CH₂, qui réagissent avec l'azote de l'air pour conduire à la formation de composés à liaison C-N (HCN, H₂CN, NH, CN) [14]. Ces composés s'oxydent ensuite pour conduire à la formation de NO. Ce processus ne représente qu'une infime partie des NO_x émis lors du processus de combustion.

I- 3.2.3. Le NO du combustible

Le NO du combustible apparaît lors de l'oxydation de composés organiques contenus dans le carburant et contenant un ou plusieurs atomes d'azote. La décomposition thermique des molécules contenant de l'azote entraîne la formation d'intermédiaires tels que CN, HCN, NH ou bien NH₂, facilement attaquables par O et OH générés dans la flamme à haute température. Il est à noter que la liaison C-N est plus simple à briser qu'une liaison diatomique N-N.

C'est une source majeure de NO_x seulement pour les carburants lourds ou le charbon (50 à 70% des émissions totales) [15]. Dans le cas du gazole, le NO du combustible ne représente qu'une faible part des NO_x émis.

I- 3.3. Equilibre NO-NO₂

Comme établi dans la partie I-3.2, NO est le premier des NO_x à être formé dans le moteur. Ce dernier constitue environ 90-95% des NO_x émis par le moteur, les 5% correspondant majoritairement à NO₂ formé par oxydation de NO à basse température [4], [7]. L'équation ci-dessous décrit cette étape d'oxydation :

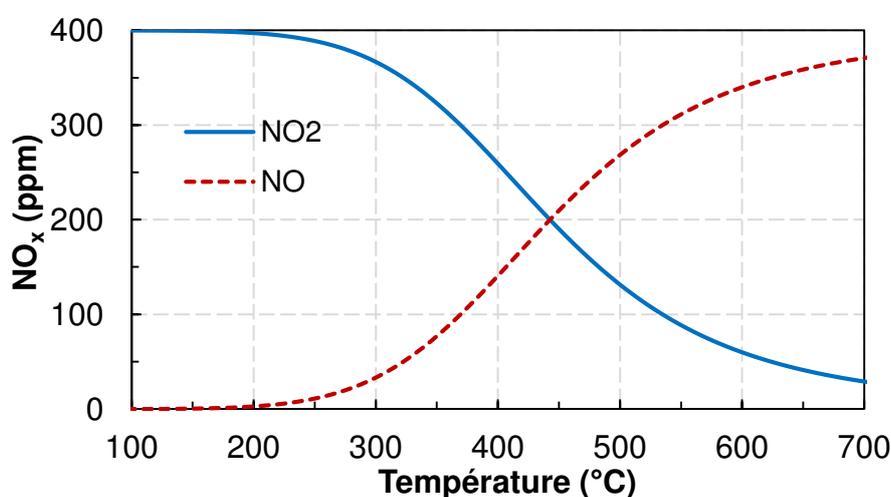


Figure I-3. Equilibre thermodynamique entre NO et NO₂ pour un mélange initial contenant 400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂ et 8% H₂O.

Comme le montre la Figure I-3, l'équilibre thermodynamique en présence de dioxygène tend vers l'oxydation de NO en NO₂ à basse température. A l'inverse, à partir de 450°C, cette tendance s'inverse en faveur de la prédominance de NO dans le milieu. Ce graphique explique la raison pour laquelle seul NO est formé dans le moteur : à partir de 700°C, NO est thermodynamiquement favorisé à plus de 90%. A l'inverse, NO₂ est majoritaire à température ambiante. Ceci implique que NO s'oxyde dès la sortie du pot d'échappement.

I- 3.4. Impacts sur la santé

I- 3.4.1. Conséquences directes

Le monoxyde d'azote a la capacité de pénétrer les alvéoles pulmonaires et peut ainsi se fixer sur l'hémoglobine du sang, causant une sous oxygénation et pouvant amener à l'asphyxie. Le dioxyde d'azote est quant à lui considéré comme quatre fois plus toxique que le monoxyde d'azote, et dix fois plus toxique que le monoxyde de carbone [8]. Il a été montré un lien entre des expositions au NO₂ de courte durée, allant de 30 minutes à 24 heures, et de nombreux problèmes respiratoires,

incluant une inflammation du système respiratoire pour les personnes en bonne santé, et la complication des symptômes pour les personnes asthmatiques [16]. Une exposition élevée et de courte durée entraîne un risque élevé d'hospitalisation, notamment pour les personnes asthmatiques.

I- 3.4.2. Conséquences indirectes

Les NO_x participent à différentes réactions dans l'atmosphère, et amènent à la formation de composés très dangereux comme l'acide nitrique [7]. Ces composés pénètrent profondément jusqu'aux poumons et engendrent une augmentation des maladies respiratoires telles que l'emphysème (maladie des alvéoles pulmonaires qui attaque progressivement les poumons) ou la bronchite. Le risque d'aggravation est accru pour les personnes souffrant de maladies cardiaques, ce qui peut conduire à une hospitalisation, voire une mort prématurée.

De l'ozone troposphérique est formé lorsque les NO_x et les COV sont amenés à réagir en présence de chaleur et de lumière, comme illustré dans la Figure I-4. Les personnes fragiles mais aussi les personnes pratiquant une activité sportive à l'extérieur sont ainsi sujets à de nombreux problèmes respiratoires, tels que ceux évoqués ci-dessus.

I- 3.5. Impacts sur l'environnement

Les NO_x sont intimement liés à de nombreux phénomènes environnementaux tels que les pluies acides, l'effet de serre, la destruction de l'ozone stratosphérique, les smogs, mais aussi la formation d'ozone troposphérique, comme l'illustre la Figure I-4 [7], [17]–[19].

Les pluies acides proviennent de la présence des formes acides des NO_x . En effet, le NO_2 émis est amené à se transformer en acide nitrique au contact de l'eau. Cet acide, présent dans les gouttes de pluie du nuage, retombe ensuite (en général autour du lieu où le polluant a été émis), causant une acidification du milieu. Cette acidification a plusieurs conséquences : corrosion des matériaux, mortalité de la végétation environnante, eutrophisation et mort des poissons d'eau douce...

NO_2 peut également réagir avec des COV comme l'acétaldéhyde et former le nitrate de peroxyacétyle ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$), gaz lacrymogène dit « réservoir de NO_x » [20]. Ce gaz, stable dans la troposphère, peut se disperser et se décomposer loin de la source initiale de NO_x .

Le N_2O , bien que moins émis que NO et NO_2 , est considéré comme l'un des plus néfastes pour l'environnement. Sa nuisance réside dans le fait qu'il a un pouvoir à effet de serre 310 fois plus élevé que celui du CO_2 . Il peut également altérer l'ozone stratosphérique, l'ozone nécessaire à l'absorption d'une grande partie des rayons UV du soleil, par sa conversion en NO puis sa réaction avec l'ozone.

I- 4. Méthodes de traitement des polluants post-combustion

I- 4.1. Différences gaz d'échappement Diesel/Essence

Les moteurs Diesel fonctionnent selon un procédé différent des moteurs à essence. Le moteur à essence actuel repose sur un processus de combustion homogène où les quantités d'air et de carburant sont proches de la stœchiométrie. Dans ces conditions, un seul catalyseur suffit à éliminer aussi bien les espèces réductrices (hydrocarbures, CO) que les espèces oxydantes (NO_x) : le catalyseur trois-voies (TWC, « Three Way Catalysis »).

Au contraire, le moteur Diesel repose sur un processus de combustion hétérogène, où la quantité d'air est en excès par rapport à la quantité de carburant. Dans ce milieu globalement oxydant, la réaction de formation des NO_x est favorisée, de même que la formation de particules de suie solide [5].

Une autre différence, très importante, est la température du gaz d'échappement. Dans le cas des véhicules à essence, la température du gaz en sortie moteur est comprise entre 600 et 800°C. En comparaison, les gaz d'échappements Diesel sont plus froids (entre 150 et 500°C) [21], ce qui peut induire des problèmes pour l'élimination de polluants. En effet, il est estimé que le pot catalytique n'excède rarement 250°C pour un véhicule léger conduisant en ville [22].

I- 4.2. Pour les moteurs à essence

La catalyse trois-voies est apparue dans les années 80 pour répondre aux normes de rejet de plus en plus sévères. Cette technique, adaptée aux véhicules essence, permet l'élimination des NO_x , du CO et des HC par le biais d'un seul catalyseur, avec un rendement supérieur à 95% [7], [23]. Ces catalyseurs sont généralement constitués de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) déposés sur un support de grande surface spécifique, comme l'alumine. De l'oxyde de cérium est également ajouté à l'alumine. Ce catalyseur est enduit sur une structure en céramique (cordiérite) en forme de « nid d'abeille », afin d'améliorer le contact entre le gaz en sortie du moteur et le catalyseur.

Il existe un lien étroit entre la composition du gaz d'échappement et l'activité du catalyseur trois voies. En effet, il existe une zone optimale de fonctionnement, appelée « fenêtre de travail TWC », correspondant à un rapport entre la quantité massique d'air et celle de carburant (A/F pour « Air to Fuel ratio ») proche de 14,7. L'effet de ce rapport, sur la conversion des trois polluants majeurs, est illustré en Figure I-5.

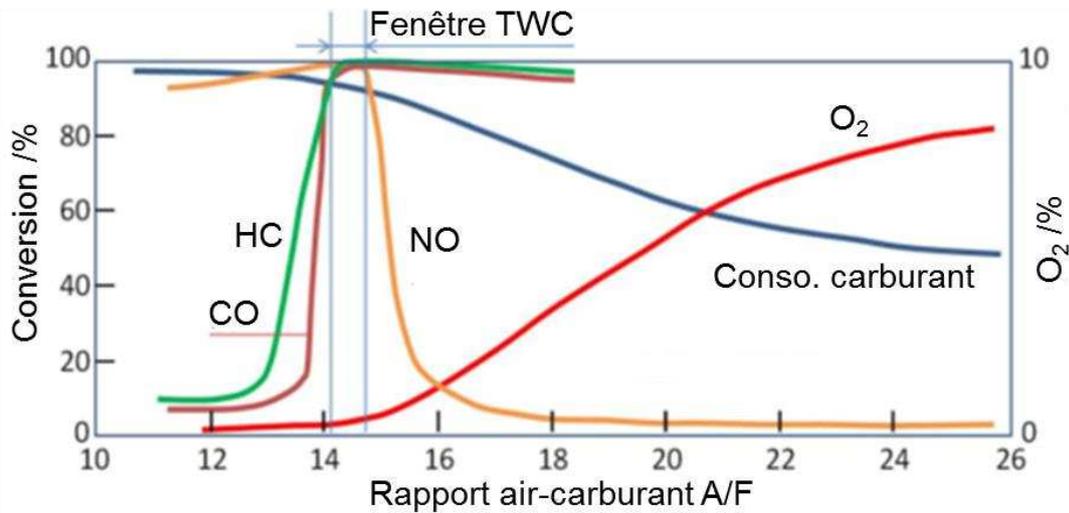
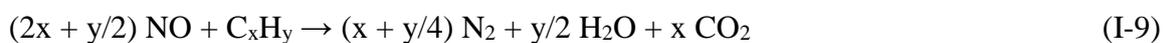
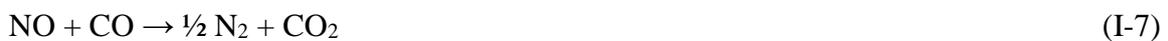


Figure I-5. Conversion des polluants en fonction du rapport A/F du mélange [23].

Pour un ratio A/F inférieur à 14,7 (régime riche, en excès de carburant), qui peut correspondre à une phase d'accélération du véhicule, les réactions (I-7), (I-8) et (I-9) de réduction des NO_x sont favorisées. En revanche, le CO et les HC sont très peu convertis dans ces conditions. Dans des conditions moins riches en carburant (A/F > 14,7, dit mélange pauvre), l'augmentation du pourcentage de O₂ favorise les réactions d'oxydation, comme le décrivent les réactions (I-10) et (I-11). Ces conditions sont en revanche néfastes pour l'élimination des NO_x, les réactions de réductions (I-7) à (I-9) étant logiquement plus difficiles à réaliser dans un milieu de plus en plus oxydant. La fenêtre de travail du catalyseur est donc très étroite. Une sonde à oxygène (sonde lambda), placée en amont du catalyseur trois-voies dans le pot catalytique, permet en temps réel la détermination du rapport A/F et l'ajustement de la quantité de carburant injectée, afin de maintenir ce rapport proche de 14,7. L'ajout d'oxyde de cérium à la formulation du catalyseur permet notamment l'élargissement de cette fenêtre, de par sa capacité de stockage/relargage de l'oxygène [24], [25]. Ba et La sont des dopants également ajoutés au catalyseur, notamment pour leurs capacités de stockage des NO_x [26].



La Figure I-5 illustre également un inconvénient des véhicules essence. Le rendement énergétique d'un véhicule essence étant moindre, la consommation de carburant est élevée et se traduit par des rejets de CO₂ plus élevés qu'un véhicule diesel. Ce gaz étant un des principaux gaz à effet de serre, les limitations d'émission le concernant sont de plus en plus sévères. Pour limiter ces rejets, l'utilisation de moteurs fonctionnant en régime pauvre est privilégiée (A/F > 14,7), par injection directe du carburant. Ces moteurs, se rapprochant des conditions opératoires des moteurs Diesel, permettent une baisse jusqu'à 30% de la consommation en carburant [7], [27], avec

également une baisse des rejets de CO, HC et CO₂. En revanche, ces conditions rendent le catalyseur trois-voies inefficace pour la réduction des NO_x. Les particules, habituellement reliées aux véhicules Diesel, sont également émises en quantité considérables par ces moteurs. D'autres systèmes de dépollution sont donc nécessaires pour les moteurs fonctionnant en mélange pauvre, dont les moteurs Diesel.

I- 4.3. Traitement des polluants pour les moteurs en régime pauvre

Les principaux moteurs fonctionnant en régime pauvre sont les moteurs Diesel, bien que les futurs moteurs à essence tendent à fonctionner également dans ces conditions. Dans un véhicule Diesel, le pot catalytique est constitué de plusieurs unités, chacune permettant l'élimination d'un polluant spécifique [28].

I- 4.3.1. Elimination de CO et des HC imbrûlés

Le CO et les hydrocarbures provenant de la combustion du carburant sont tous deux éliminés par un catalyseur d'oxydation, le DOC (« Diesel Oxidation Catalyst »). Ces polluants sont éliminés par oxydation complète en CO₂ et H₂O (réactions (I-10) et (I-11)), dans un milieu riche en oxygène. Ce catalyseur a été adapté aux véhicules Diesel à la fin des années 1980 et permet une conversion proche de 90% pour une température supérieure à 200°C [4], [5]. Le catalyseur est généralement composé d'une phase active comprenant des métaux nobles (Pt et Pd majoritairement) supportés sur alumine. D'autres supports tels que les zéolithes sont également possibles, ces dernières permettant entre autres l'adsorption des HC à basse température (conversion faible à T < 200°C) [22], [29].

Outre l'oxydation de CO et des HC, le catalyseur de DOC a une influence sur l'élimination des autres polluants. Premièrement, les réactions d'oxydation de CO et des HC sont exothermiques, ce qui permet une montée en température plus rapide du reste de la ligne d'échappement, la température étant un paramètre important pour une élimination efficace des polluants [4]. Le gaz d'échappement Diesel étant relativement froid par rapport au gaz provenant d'un moteur essence (cf. partie I-4.1), il est plus difficile d'éliminer les différents polluants qui le composent, d'où l'avantage de placer un catalyseur de DOC en amont.

Le DOC permet également l'oxydation d'une partie de NO en NO₂ (réaction (I-6)). Pour rappel, à la sortie du moteur, le NO₂ constitue environ 5-10% des NO_x (cf. partie I-3.3). Après passage sur le DOC, le NO₂ peut constituer jusqu'à 90% des NO_x du milieu (entre 200 et 300°C) [30], [31]. Cette oxydation a une importance sur les autres unités du pot catalytique. En effet, la présence de NO₂ permet en général une activation du catalyseur d'élimination des NO_x, ce qui induit une élimination plus efficace de ces derniers. NO₂ peut également être utilisé pour oxyder les suies en CO₂ (réduction en NO) dans le filtre à particules [17].

I- 4.3.2. Elimination des suies (ou PM)

Depuis le début des années 2000, les filtre à particules (ou FAP) sont apparus progressivement dans le but de limiter les émissions de particules [5]. Pour cela, les particules sont retenues physiquement par le filtre, comme le montre la Figure I-6. Le filtre est un monolithe généralement composé de cordiérite ou de carbure de silicium [4], dont les canaux sont bouchés alternativement en entrée et sortie. Les particules sont dans un premier temps retenues par le filtre, et s’y accumulent. La régénération du FAP s’effectue ensuite par un exotherme aux alentours de 550°C, température à laquelle les suies sont facilement oxydées par O₂ en CO₂ et H₂O. Cet exotherme est obtenu par un ajout supplémentaire de carburant dans le moteur, lorsque le volume de suie est conséquent. Pour cela, des capteurs mesurent les variations de pression, et indiquent quand ajouter cette dose.

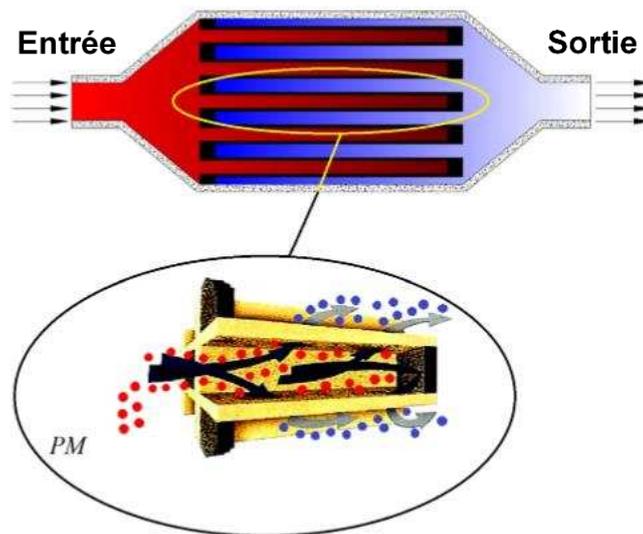


Figure I-6. Schéma d'un filtre à particules [4].

Une autre approche est possible, sans ajout supplémentaire de carburant. Cette technique, appelée CRT (« Continuous Regenerative Trap ») a été développée en 1992 [32], [33]. Elle s’appuie sur la formation de NO₂ en amont du FAP, par oxydation de NO sur le DOC (cf. partie I-4.3.1). NO₂, qui est un agent oxydant très puissant va alors réagir avec les suies sur le FAP et conduire à la formation de CO₂ et H₂O dès 250°C, en continu [5], [22]. Cette technique est finalement appliquée aux véhicules lourds, les pots des véhicules légers étant souvent trop froids pour permettre une efficacité élevée de ce procédé (bouchage du FAP).

Avec une taille de pore proche de 12 μm, l’efficacité du filtre atteint près de de 95% [5]. Cependant, il est à noter que les particules très fines (notamment les PM_{2,5}) peuvent traverser le filtre, leur taille les rendant extrêmement dangereuse pour les organismes vivants.

I- 4.3.3. Elimination des NO_x

L’élimination des NO_x dans un mélange pauvre (riche en oxygène) est un défi, comme l’illustre la Figure I-5. La première solution qui a été envisagée est non-catalytique. Elle s’appuie sur la

recirculation des gaz d'échappement dans le moteur. Avec le système EGR (« Exhaust Gas Recirculation »), le mélange dans le moteur est moins riche en oxygène et abaissé en température, ce qui permet de limiter la formation de NO_x directement à la source (diminution du NO thermique) [34]. En revanche, cette baisse du taux d'oxygène peut entraîner une hausse des émissions de particules, de CO et de HC, ce qui peut à long terme encrasser le moteur.

Le système EGR seul ne permet cependant pas d'atteindre les normes en vigueur les plus récentes. Le recours aux systèmes catalytiques est donc nécessaire, dont voici les principaux :

- La décomposition directe de NO , peu commercialisée ;
- La réduction catalytique sélective (SCR « Selective Catalytic Reduction ») ;
- Le piège à NO_x (NSR « NO_x Storage Reduction » ou LNT « Lean NO_x -Trap »).

En 2002, Toyota développe le système de piège à NO_x sur ces véhicules. En 2008 apparaissent les premiers véhicules intégrant un catalyseur SCR (Mercedes) [5]. Depuis, le système de SCR est le plus répandu, car son activité globale est plus élevée. Dans la partie suivante sont détaillés ces trois systèmes d'élimination des NO_x .

I- 5. Description des systèmes catalytiques de dépollution des NO_x en milieu pauvre

I- 5.1. Décomposition directe de NO

Comme son nom l'indique, ce système s'appuie sur la décomposition de NO en N₂ (réaction (I-12)). Cette réaction ne nécessite pas de réducteur, à l'inverse des autres procédés. Elle est thermodynamiquement favorable ($\Delta H^{\circ}_{298} = -86,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [35], mais nécessite l'utilisation d'un catalyseur afin d'activer la réaction à $T < 900^{\circ}\text{C}$ [33].



Les meilleurs catalyseurs connus à ce jour sont de type Cu-Zéolithe [36] [37]. Cependant la température de travail requise pour une élimination efficace reste élevée et la présence de O₂ et de CO₂ dans le milieu tend à réduire leur efficacité. Les oxydes de type pérovskite sont une alternative aux zéolithes [38]. Des pérovskites à base de lanthane et manganèse dopés par de l'indium ou du cuivre se sont avérées actives pour la décomposition de NO en présence d'eau et d'oxygène [39]. Cependant, la température nécessaire à une efficacité suffisante du système est trop élevée pour être appliquée, avec par exemple 75% de conversion de NO en N₂ atteints à partir de 850°C avec une pérovskite à base de La, Mn, Ba et In. Par une étude thermodynamique approfondie, Goralski et Scheider ont finalement conclu que, quel que soit le catalyseur utilisé, ce procédé était pratiquement impossible à mettre en œuvre en conditions réelles [40].

I- 5.2. Le piège à NO_x (NSR)

Le procédé NSR, communément appelé piège à NO_x, est un procédé développé par le constructeur automobile Toyota à la fin des années 1990 pour les véhicules essence fonctionnant en mélange pauvre [26], [41]. Ce procédé, qui s'appuie sur l'amélioration du catalyseur trois-voies, fonctionne par alternance de deux phases, comme illustré en Figure I-7. La première phase, qui dure en moyenne une minute, correspond au stockage des NO_x en régime pauvre (en réducteur), sous forme de nitrate sur un matériau de stockage. L'étape suivante se déroule en phase riche. Elle permet la réduction des nitrates en N₂ par HC, CO et H₂, obtenus par sur-injection de carburant.

Un catalyseur NSR comprend plusieurs éléments, afin de répondre aux fonctions recherchées [14], [23], [35] :

- Une phase métallique à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) qui participe à deux étapes importantes du mécanisme : à l'oxydation de NO en NO₂ en milieu pauvre avant l'étape de stockage ; et à la réduction des NO_x en phase riche.
- Un matériau de stockage alcalin (Ba, K, Li) qui permet l'absorption de NO₂ et son stockage sous forme de nitrates pendant les phases pauvres en réducteur (formation de Ba(NO₃)₂ par exemple).
- Un support de grande aire spécifique, le plus souvent Al₂O₃, pour la dispersion des éléments à sa surface.

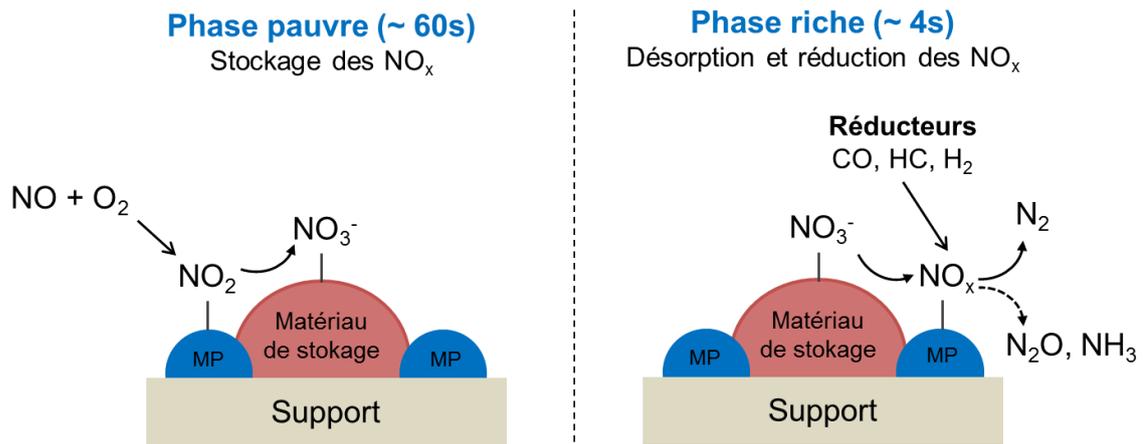


Figure I-7. Schéma de fonctionnement du procédé NSR.

La conversion des NO_x peut être supérieure à 80% entre 250 et 400°C [5]. Pour un catalyseur modèle de type Pt-BaO/ Al_2O_3 un ordre de réactivité est généralement établi entre les différentes espèces réductrices, comme suit [42], [43]:



H_2 est donc considéré comme l'espèce la plus efficace pour la réduction des NO_x , notamment à basse température (200°C) [44]. En revanche, son utilisation favorise la formation d'ammoniac comme sous-produit de réaction. Cet ammoniac peut être utilisé pour réduire les NO_x , par un dopage du matériau au Mn [45], [46]. Une formation conséquente de N_2O peut également être observée.

D'autres inconvénients tels que l'utilisation de métaux nobles coûteux, la surconsommation de carburant pour réduire les NO_x , l'efficacité à basse température ou encore la désactivation rapide des matériaux (par les SO_x et la température) font que le système SCR est souvent préféré au système NSR, surtout pour les véhicules de « forte » cylindrée (> 2 L).

I- 5.3. La réduction catalytique sélective (SCR)

Elle consiste à réduire les NO_x en présence d'un réducteur en continu, contrairement au système NSR. Différents réducteurs peuvent être utilisés dans ce procédé, certains provenant directement de la combustion du carburant (HC, CO, H_2), d'autres provenant d'une source externe (NH_3 , urée, éthanol). Le procédé NH_3 -SCR a été mis au point dans les années 1970, dans le but de limiter les rejets de NO_x des sources stationnaires telles que les usines à charbon, les turbines à gaz ou encore les unités de production d'acide nitrique [47], [48]. Une adaptation de ce procédé a été réalisée dans les années 2000, dans le but de respecter les nouvelles normes en vigueur pour les véhicules lourds (norme Euro V en 2008) [5]. Ce n'est que récemment que ce système a été adapté aux véhicules légers, pour le respect de la norme Euro 6 en 2014.

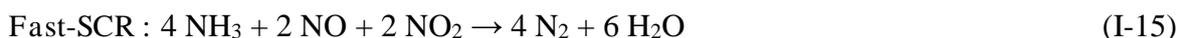
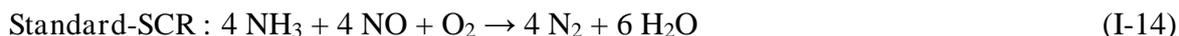
Les travaux de ce manuscrit portent sur ce procédé. Il est donc décrit plus en détail dans la partie suivante, notamment en fonction du réducteur utilisé pour effectuer la réaction de réduction.

I- 6. Procédés SCR

I- 6.1. NH₃ ou Urée-SCR

I- 6.1.1. Généralités

La NH₃-SCR est le principal système adapté et commercialisé pour les véhicules lourds et légers répondant aux normes les plus récentes, grâce à une efficacité élevée sur une gamme de température large (250-500°C). Différentes réactions caractérisent la réduction des NO_x par NH₃ :



Les réactions (I-13) à (I-16) illustrent l'importance du rôle de l'oxygène et du rapport entre la quantité de NO₂ et celle de NO (NO₂/NO_x). Quand seul NO est présent dans le mélange, la réaction (I-14) de standard-SCR est favorisée par rapport à la réaction (I-13) de Slow-SCR. En revanche, en présence de NO et NO₂, c'est la réaction (I-15) de Fast-SCR qui est favorisée. Comme son nom l'indique, cette dernière se réalise plus facilement que les réactions (I-13), (I-15) et (I-16). NO₂ est généralement obtenu par oxydation de NO en amont du catalyseur SCR, par le DOC (cf. partie I-4.3.1). Le DOC permet donc indirectement une meilleure efficacité de NO_x. Quand NO₂ est majoritaire, la réaction (I-16) peut également se produire.

Les réactions (I-13) à (I-16) ne sont en fait que des équations bilans résumant la réactivité en NH₃-SCR. Des intermédiaires tels que les acides nitreux (HONO) ou nitrique (HNO₃), le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) ou encore le nitrite d'ammonium (NH₄NO₂) interviennent dans le mécanisme de réaction. Le mécanisme général est détaillé dans le chapitre III, consacré à une étude de réactivité d'une série de matériaux en NH₃-SCR (partie III-2.5).

I- 6.1.2. Utilisation de l'urée

Alors que l'ammoniac est généralement utilisé sous forme gazeuse pour les unités stationnaires, il est impossible d'embarquer une bouteille sous pression de ce gaz corrosif dans un véhicule léger ou lourd, pour des problèmes de sécurité. Pour pallier à cet inconvénient, des solutions ont été envisagées pour le stocker sous une autre forme que gazeuse. De nos jours, la solution adoptée par les industriels du secteur est l'utilisation d'une solution aqueuse d'urée (NH₂CONH₂) pour stocker l'ammoniac sous forme liquide. La solution commercialisée, dénommée AdBlue®, contient 32,5% d'urée et est relativement peu coûteuse (2 €.L⁻¹ pour 5 L). Cette solution est stockée dans un réservoir relié à la ligne d'échappement via une pompe doseuse et un injecteur, comme illustré dans la Figure I-8.

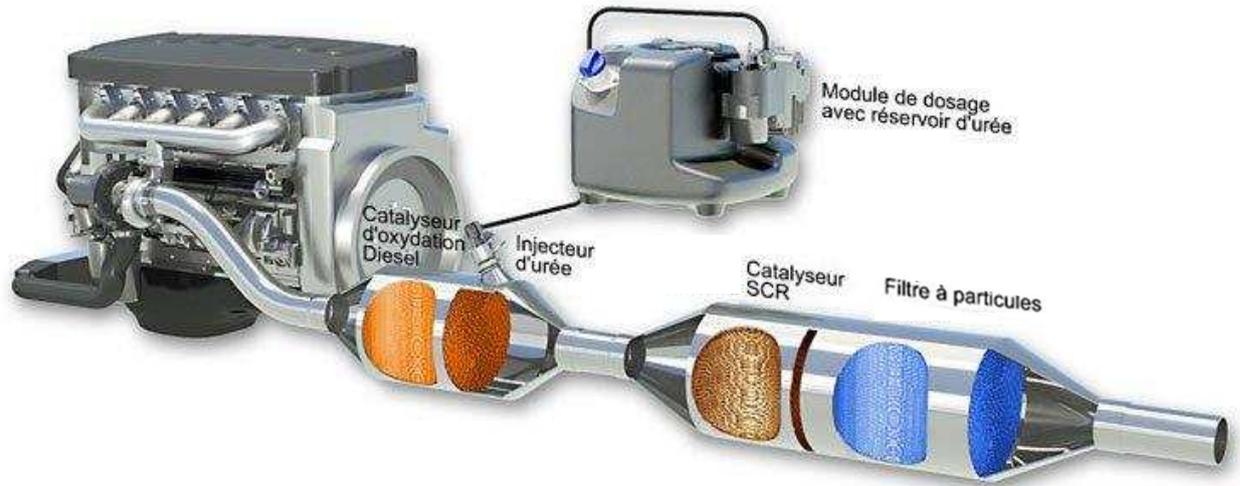
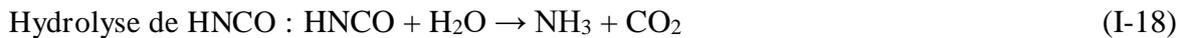
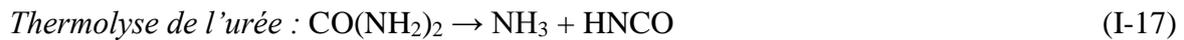


Figure I-8. Exemple de ligne d'échappement Diesel répondant à la norme Euro 6 [49].

Cette solution est injectée après le DOC, en amont du catalyseur de SCR. A partir de 175°C, l'urée se décompose, libérant de l'ammoniac et de l'acide isocyanique (HNCO), comme indiqué par la réaction (I-17). L'acide isocyanique est ensuite rapidement hydrolysé en ammoniac et CO₂ en présence d'eau (réaction (I-18)).



Globalement, la réaction (I-19) de décomposition de l'urée en présence d'eau permet la libération de deux équivalents d'ammoniac.

Cependant, l'utilisation de l'urée peut amener à la formation de produits secondaires, avec pour conséquence la formation de dépôts solides dans le pot d'échappement, mais également une possible désactivation du catalyseur de SCR. L'intermédiaire HNCO, très réactif, peut par réaction avec l'urée ou sur lui-même, conduire à la formation de biuret et d'acide cyanurique [28], [50]. Par différentes réactions, dont des réactions de polymérisation, de nombreux autres sous-produits solides ont été identifiés, ce qu'illustre en partie la Figure I-9. C'est le cas des triazines comme la mélamine ou l'ammélide, ainsi que du triuret. En complément, Sénèque et al. ont comparé l'activité de matériaux en SCR, soit en utilisant l'ammoniac (gaz), soit en injectant une solution d'urée. Ils ont obtenu des conversions des NO_x plus faibles dans le cas de l'urée-SCR et ont mis en évidence l'existence d'une autre voie de SCR, par réaction entre HNCO, NO et NO₂ [51], [52].

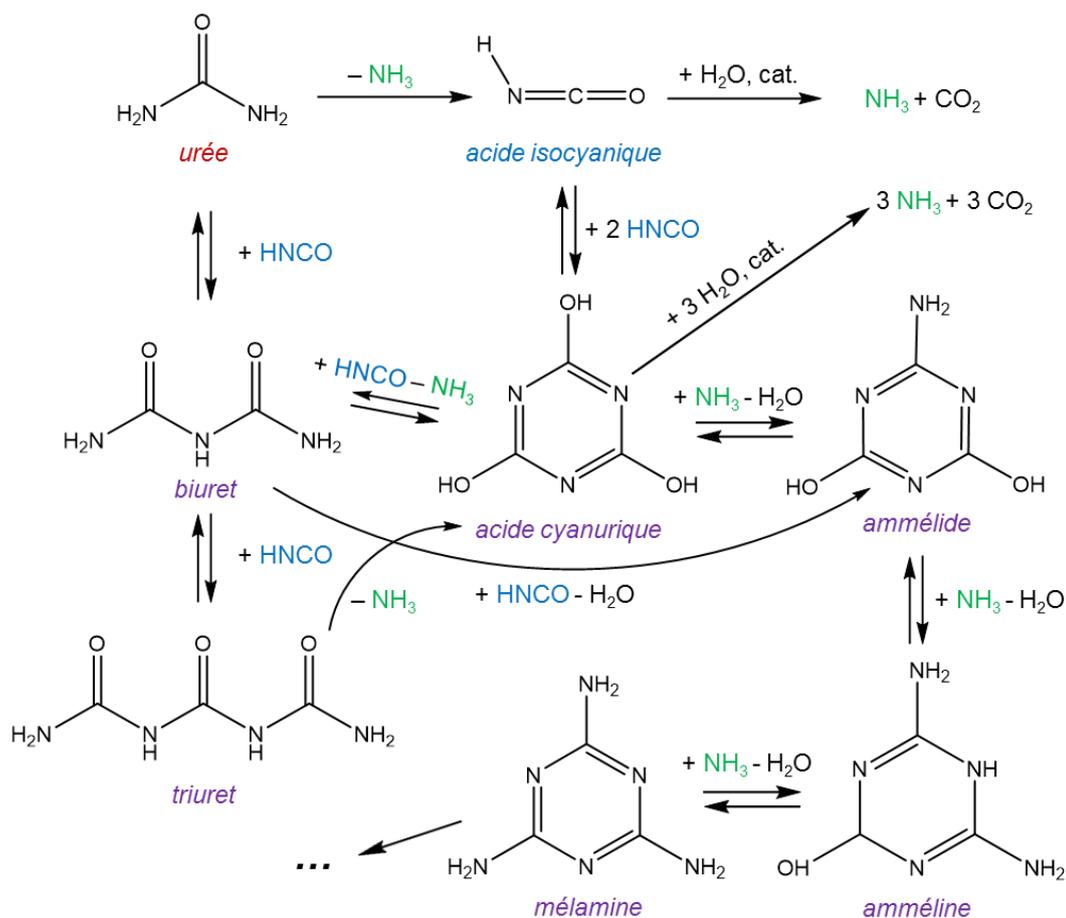


Figure I-9. Schéma réactionnel de formation de sous-produits de décomposition de l'urée [28].

HNCO étant le principal responsable des réactions secondaires non-désirées, un catalyseur peut être ajouté en amont du catalyseur SCR, afin d'accélérer la réaction (I-18) d'hydrolyse et ainsi limiter la formation de sous-produits [53]–[57]. Bernhard et al. ont étudié cette réaction d'hydrolyse sur plusieurs matériaux et ont obtenu le classement suivant en fonction de leur activité : $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{H-ZSM-5} > \text{SiO}_2$ [55].

Les véhicules lourds (bus, camions) sont équipés du système d'urée-SCR depuis la norme Euro IV. Cependant, l'intégration du procédé aux véhicules légers demeure complexe. Elle requière la miniaturisation d'une unité de dosage de l'urée, un catalyseur SCR mais également une unité d'oxydation de l'ammoniac en aval du catalyseur SCR.

I- 6.1.3. Matériaux catalytiques

De nombreuses compositions de matériaux ont été évaluées en NH_3 -SCR. A l'inverse du procédé NSR, il est admis que c'est le réducteur (NH_3) qui est adsorbé à la surface du catalyseur avant réaction avec les NO_x [58], [59]. Pour adsorber l'ammoniac, les catalyseurs utilisés doivent donc être pourvus de sites acides.

Les premiers catalyseurs commercialisés étaient à base d'oxyde de vanadium supporté sur TiO_2 . Depuis, de nombreuses formulations ont été proposées, dont les matériaux contenant du fer ou du

cuivre supportés sur zéolithes. Cette partie résume les principaux types de matériaux, leurs caractéristiques et leur comportement en NH_3 -SCR.

a) Matériaux à base d'oxydes de métaux de transition

- Matériaux à base de V_2O_5 supportés sur oxydes

Utilisés dans un premier temps pour l'élimination des NO_x en applications fixes, ce type de matériaux a ensuite été adapté aux véhicules lourds. La phase active V_2O_5 (classiquement entre 1 et 3% massique [47], [60], [61]) est généralement supportée sur TiO_2 sous forme anatase, ce qui permet une meilleure stabilité thermique, une meilleure dispersion de V_2O_5 et une meilleure résistance au soufre en comparaison d'autres oxydes tels que Al_2O_3 ou ZrO_2 [62], [63]. MoO_3 et WO_3 sont également ajoutés en complément de V_2O_5 (environ 10% massique), dans le but d'augmenter le nombre de sites acides et ainsi stocker plus d'ammoniac [64]. Il est généralement admis que les catalyseurs les plus efficaces le sont lorsque V_2O_5 (plus WO_3 ou MoO_3) recouvrent un peu moins que la surface du support, sous forme de monocouche [47].

Le mécanisme de réaction à la surface de ce type de matériaux est encore sujet à discussion. En 1980, Inomata et al. ont établi un schéma réactionnel qui est devenu une référence par la suite [58]. Ce mécanisme, décrit en Figure I-10, repose sur l'adsorption de NH_3 sur un site $\text{V}=\text{O}$ acide lié et coordiné à un site $\text{V}-\text{OH}$ adjacent. NO présent en phase gazeuse réagit ensuite avec NH_3 adsorbé pour former un complexe activé, qui se décompose en N_2 et H_2O par la suite. Une oxydation par l'oxygène du milieu permet finalement le retour à l'état de surface initial. Ce mécanisme, ne précisant cependant pas la structure électronique du complexe, est reconnu par une majorité chercheurs. Cependant, les avis divergent, notamment en ce qui concerne les espèces intermédiaires ou la nature du site actif. Pour certains auteurs, l'ammoniac est adsorbé sous la forme $\text{V}-\text{ONH}_2$, et réagit ensuite avec NO de la phase gaz [47]. D'autres études décrivent également le site actif comme étant un seul site $\text{V}=\text{O}$ avec formation d'un intermédiaire de type nitrosamide (NH_2NO) [64], qui a d'ailleurs été identifié par spectrométrie de masse [65] et spectroscopie IR en surface de matériau [66]. En ce qui concerne le rôle de WO_3 et MoO_3 , ils sont généralement décrits comme des « réservoirs » d'ammoniac et non comme des sites actifs de SCR, cet ammoniac pouvant migrer jusqu'à V_2O_5 pour la réaction [64].

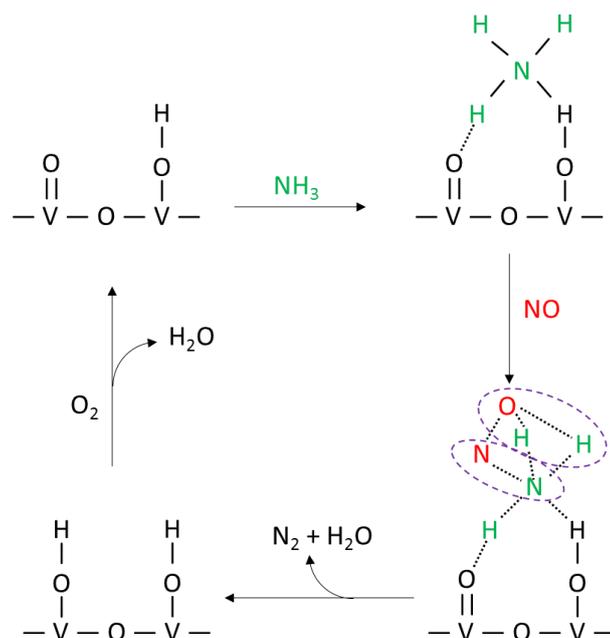


Figure I-10. Mécanisme de réaction entre NH_3 et NO sur oxyde de vanadium [47], [58].

Ces catalyseurs permettent une efficacité et une sélectivité en N_2 élevées entre 250 et 450°C (oxydation de l'ammoniac par O_2 à $T > 450^\circ\text{C}$), ce qui correspond notamment à la fenêtre de travail des véhicules lourds. En revanche, ce type de matériau est moins approprié pour les véhicules légers, avec des gaz d'échappements généralement plus froids. De plus, il existe un problème de stabilité thermique de ces matériaux pour les véhicules équipés d'un FAP [67], [68]. En effet, la régénération active d'un FAP génère une forte exothermicité, avec la possibilité de sublimation de V_2O_5 dès 670°C [68], [69]. Or, depuis 2004, cet élément est déclaré cancérigène [70], d'où le recours à d'autres matériaux.

- Matériaux à base de manganèse

De nombreuses formulations composées d'oxydes simples ou mixtes, autres que les matériaux à base de vanadium, ont été évaluées actives en SCR de NO par NH_3 . Les catalyseurs à base de manganèse se sont révélés particulièrement actifs à basse température (150-300°C). De nombreuses compositions ont été rapportées comme $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [71], [72] ou encore $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ [73], [74]. Ce dernier a d'ailleurs été évalué comme le plus actif à 100°C par Pena et al., parmi une série de différents oxydes supportés sur TiO_2 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) [75]. Cette activité est principalement liée au degré d'oxydation du manganèse. En effet, Kapteji et al. ont classé différents oxydes de manganèse, de degrés d'oxydation différents, selon leur activité en SCR : $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_5\text{O}_8 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4$. D'autres articles confirment ce classement. La meilleure activité SCR du manganèse, lorsqu'il présente un degré d'oxydation +4, est expliquée par sa meilleure capacité à oxyder NO en NO_2 [76].

Les oxydes de manganèse peuvent également être dopés ou servir de support. Des catalyseurs comme $\text{Fe-MnO}_x/\text{TiO}_2$ [77], Cu-MnO_x [78], Ni-MnO_x [79] ou encore Nb-MnO_x [80] ont été rapportés comme actifs en SCR à basse température. Pour un catalyseur $\text{Ni}_{0,4}\text{MnO}_x$ (ratio molaire),

Wan et al. ont obtenu une conversion comprise entre 85 et 100% sur une gamme de température de 100-250°C (VVH = 64 000 h⁻¹), le nickel entraînant l'augmentation du nombre de sites acides de Lewis en surface du matériau [81]. Il est à noter toutefois que ces résultats sont obtenus dans un milieu dépourvu d'eau, qui peut fortement impacter l'activité de ces matériaux par une compétition d'adsorption sur les sites acides. On peut également distinguer parmi tous ces matériaux ceux comprenant le cérium, le niobium et le manganèse qui semblent particulièrement prometteurs, avec une sélectivité en N₂ élevée [82]. Le niobium apporte principalement une augmentation de la concentration en sites acides de Lewis, comme pour le nickel évoqué précédemment.

L'utilisation du manganèse, qui permet des activités élevées dès 100°C, présente cependant quelques inconvénients, à savoir une formation importante de N₂O et une résistance faible au soufre et à l'eau [72], [82]–[84].

- *Matériaux à base d'oxyde de zirconium*

Les supports mixtes contenant ZrO₂ comme CeO₂-ZrO₂ ou ZrO₂-TiO₂ présentent aussi une activité en NH₃-SCR [85]. Ces matériaux ont l'avantage de résister fortement aux hydrotraitements [86]. Li et al. ont par exemple montré une conversion totale des NO_x entre 300 et 500°C pour un catalyseur WO₃/Ce-Zr en présence d'eau et de CO₂ [87]. Ce type de matériau a fait l'objet d'une thèse au sein de notre laboratoire [88]. Dans ce cadre, une série de matériaux contenant 9% de WO₃ supportés sur CeO₂, ZrO₂ ou Ce-ZrO₂ avec différents ratios massiques entre Ce et Zr a été préparée. Les résultats obtenus ont montré que leur efficacité provenait d'un ajustement entre des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices. Un compromis est atteint pour un matériau CeO₂-ZrO₂ avec un ratio Ce/Zr massique proche de 1, qui permet une conversion des NO_x en standard-SCR proche de 50% autour de 200°C [89]. Un des avantages de ce type de matériau est que très peu de N₂O est formé. En outre, ce sont des matériaux de stockage d'ammoniac, ce qui permet d'éviter son relargage dans l'environnement avec une très forte sélectivité pour la SCO de NH₃ en N₂. Ils sont également peu affectés par le soufre [90]. Cependant, des progrès sont à réaliser pour améliorer leur activité à basse température en standard-SCR (T < 250°C).

b) Matériaux à base de métaux de transition supportés sur zéolithes

De nombreux travaux plus ou moins récents s'accordent sur l'utilisation de zéolithes échangées par des métaux de transition pour la SCR à basse température. De nombreuses formulations ont été rapportées comme actives en NH₃-SCR, dont les zéolithes échangées au fer [91]–[94], au cuivre, au manganèse, à l'argent [95] ou encore au cérium. Parmi ces métaux, le cuivre et le fer sont les plus actifs [96]–[99]. Rahkamaa-Tolonen et al. ont évalué et comparé plusieurs zéolithes (MOR, ZSM-5, Y, beta et FER) non échangées ou échangées avec divers cations (H, Fe, Cu ou Ag) [95]. Une des premières constatations est que les zéolithes échangées avec l'hydrogène sont peu actives en NH₃-SCR avec NO uniquement. En présence de NO₂, leur activité augmente considérablement, mais reste limitée. L'ajout d'un métal de transition entraîne une activité nettement plus élevée.

Parmi les différentes formulations se distinguent la Fe-beta, la Fe-ZSM-5, la Cu-FER et la Cu-MOR par de meilleures activités après un hydrotraitement de 20 h à 600°C (10% d'eau). A titre indicatif, la Fe-beta atteint le maximum de conversion des NO_x le plus élevé, à 84%, après l'hydrotraitement (VVH = 25 000 h⁻¹) en condition de standard-SCR.

Une différence nette de comportement est généralement constatée entre les zéolithes échangées au cuivre et celles échangées au fer, comme illustré en Figure I-11 [5], [100], [101]. Les zéolithes au cuivre sont considérées comme très actives à basse température (dès 200°C), cette activité ayant tendance à diminuer avec la température. A l'inverse, les zéolithes au fer sont moins actives à basse température mais très actives à plus haute température (T > 400°C).

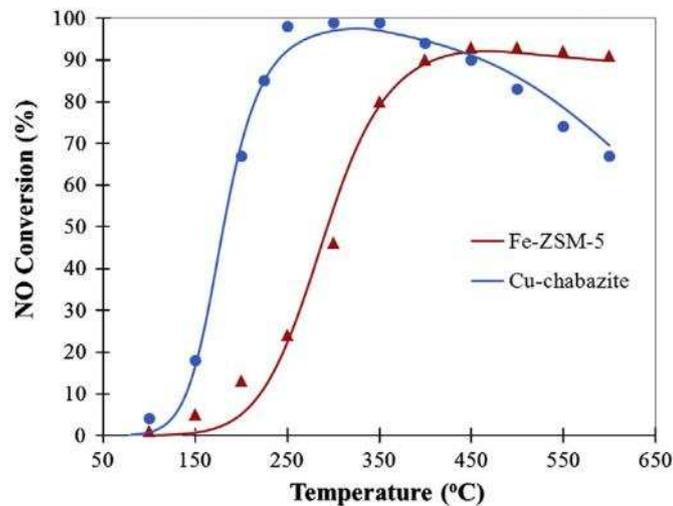


Figure I-11. Comparaison de la conversion NO_x en fonction de la température en standard-SCR entre Fe-ZSM-5 et Cu-chabazite. Conditions : 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, 2% H₂O. VVH = 57 000 h⁻¹ [98].

Une autre différence est constatée en NH₃-SCR en présence de NO₂. En effet, pour les catalyseurs contenant du fer, le rapport NO₂/NO_x est déterminant [96], [98], [102]. La Figure I-12 montre qu'un rapport NO₂/NO_x égal à 0,5, qui correspond à la stœchiométrie de la réaction de Fast-SCR, est primordial pour une activité élevée à basse température. Pour le catalyseur au cuivre évalué dans la même étude, ce rapport est moins déterminant. Il est à noter qu'avec un rapport NO₂/NO_x initial proche de 1, le catalyseur au fer conduit à la formation de quantités importantes de N₂O, qui peut atteindre une sélectivité proche de 30% vers 300°C [96], [102], au contraire des catalyseurs au cuivre.

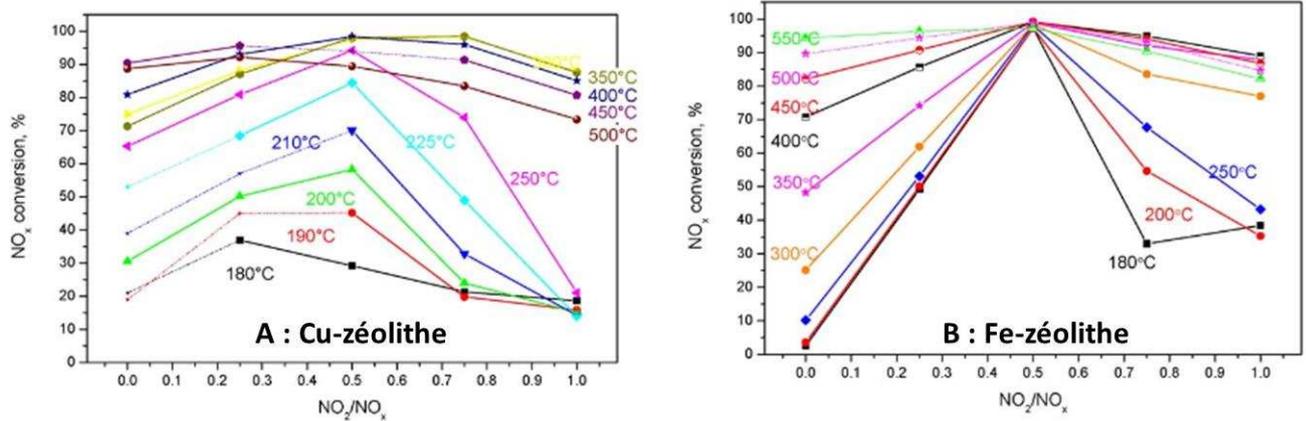


Figure I-12. Comparaison de l'évolution de la conversion NO_x en fonction de la température et du rapport NO₂/NO_x entrant entre un catalyseur Cu-zéolithe et un catalyseur Fe-zéolithe. Conditions : 500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 3% H₂O, 2% O₂ [96].

Globalement, ces matériaux se révèlent actifs à relativement basse température et sur une large gamme de température. Les zéolithes, matériaux microporeux avec une acidité élevée, se révèlent également efficace pour palier au possible relargage dans l'environnement d'ammoniac non utilisé (« ammonia slip »), notamment à basse température, à cause du manque d'activité de NO_x. Grossale et al. ont comparé un catalyseur Fe-zéolithe avec un catalyseur V₂O₅-WO₃/TiO₂ et ont mis en évidence une capacité d'adsorption de NH₃ plus élevée pour le catalyseur au fer [94]. A 200°C, le catalyseur Fe-zéolithe évalué peut stocker et retenir jusqu'à 0,4 mol_{NH₃}.kg⁻¹_{cata} contre 0,15 mol_{NH₃}.kg⁻¹_{cata} pour le catalyseur classique V₂O₅-WO₃/TiO₂. Les tests d'oxydation d'ammoniac ont également pointé une meilleure activité du catalyseur Fe-zéolithe, avec une énergie d'activation apparente proche de 20 kcal.mol⁻¹ contre 24 kcal.mol⁻¹ pour le catalyseur à base de vanadium.

L'utilisation des matériaux zéolithiques présente cependant quelques inconvénients. Une désactivation progressive de la zéolithe (désalumination) peut se produire à haute température en présence d'eau, lors de la régénération du FAP (à partir de 800°C). Des avancées ont cependant permis de palier à ce problème, notamment par l'utilisation de zéolithes à faible taille de pore (8MR, « membered oxygen rings », soit proche de 0,4 nm de diamètre) [103]. Les matériaux zéolithiques sont également susceptibles d'être empoisonnés par divers composés, comme les HC [104], les SO_x [105], [106] ou encore les métaux alcalins (K, Na, P, etc., provenant d'additifs ou de l'utilisation de bio-carburants) [107]. Les principaux poisons sont les HC provenant du carburant, car les plus concentrés. Ces HC s'adsorbent facilement sur les sites acides de la zéolithe. Cette adsorption entre en compétition avec celle de l'ammoniac mais peut également causer un cokage progressif des pores. Là encore, le recours aux zéolithes à faible taille de pore comme la FER ou la chabazite permet de limiter ce phénomène, en limitant la diffusion des HC comme le propène ou le décane [108], [109].

I- 6.1.4. Bilan

La SCR par NH₃ (ou l'urée) est généralement considérée comme le moyen le plus efficace d'éliminer les oxydes d'azote. De nombreux catalyseurs, qui présentent à la fois des fonctions

rédox et acido-basiques, sont disponibles. De nos jours, les matériaux zéolithiques sont préférés mais sujets à divers empoisonnements. Les oxydes mixtes, et notamment ceux à base d'oxyde de zircon, sont aussi en développement pour une application sur véhicules.

I- 6.2. HC-SCR

En 1990, Iwamoto et al. [110]–[112] découvrent que des zéolithes MFI (ZSM-5) échangées au cuivre, habituellement utilisées pour la décomposition de NO (cf. partie I-5.1), peuvent également activer la SCR de NO par des hydrocarbures en atmosphère oxydante. Cette réaction est généralisée dans l'équation (I-20) suivante :



Avant cette découverte, NH₃ était considéré comme le seul réducteur possible des NO_x en mélange pauvre. Cette découverte a suscité de nombreuses recherches, les hydrocarbures pouvant provenir directement du moteur Diesel, ce qui ne nécessite donc pas d'ajout externe de réducteur. De nombreux hydrocarbures (méthane, propane, propène, décane...) et matériaux ont été évalués.

I- 6.2.1. Zéolithes échangées

Les zéolithes échangées par divers cations constituent la première et principale famille de catalyseurs étudiés en HC-SCR. La structure de la zéolithe, la nature du cation et le réducteur utilisé sont les principaux paramètres évalués.

a) Influence de la structure et de l'acidité de la zéolithe

Trois catégories de zéolithes ont été majoritairement étudiées pour cette réaction : les FER, les MFI (dont ZSM-5) et les MOR [113]. Iwamoto et al. ont étudié l'impact de la zéolithe utilisée sur l'activité en SCR de NO (1000 ppm) par C₂H₄ (250 ppm) et ont établi le classement suivant en fonction de leur activité à 250°C : Cu-MFI > Cu-FER = Cu-MOR > Cu-Y [114]. Les auteurs de ces travaux attribuent la meilleure activité du catalyseur Cu-MFI à sa structure favorable en présence de C₂. Gopalakrishan et al. [115] ont également évalué des matériaux échangés avec 1% de Cu en C₃H₈-SCR et ont montré les mêmes tendances : la zéolithe Cu-ZSM-5 est la plus active avec une conversion atteignant 90% à 400°C pour une VVH proche de 100 000 h⁻¹, suivie de Cu-MOR (63%), tandis que les zéolithes Cu-X et Cu-Y se trouvent être peu efficaces avec une conversion inférieure à 10%. Palomares et al. [116] complètent cette étude en établissant les critères nécessaires à une activité élevée en C₃H₈-SCR. La zéolithe échangée par un métal doit avoir une taille de pore moyenne (entre 10 et 12 MR soit entre 0,45 et 0,80 nm) et ne doit pas contenir de cavités. En prenant en compte ces recommandations, une nouvelle structure de zéolithe ITQ 27 (12 MR) a été proposée. Cette zéolithe, après un échange au cobalt, a été évaluée active en C₃H₈-SCR (70% de conversion des NO_x à 450°C).

L'acidité du matériau est également un facteur à prendre en compte. Pour les zéolithes, le rapport Si/Al est un paramètre clé de l'acidité du matériau. Plus ce rapport est faible, plus le

matériau contient de sites acides. Selon Szanyi et Paffett [117], les sites acides prennent part au mécanisme d'obtention de N_2 , leur rôle étant lié à la formation d'espèces N_xO_y puis de nitrates stables en surface de matériau.

b) Nature du métal échangé

L'activité des matériaux zéolithiques est également liée à la nature du cation échangé. Parmi les nombreux cations recensés (Cu, Co, Ag, Ga, In, Mn, Ni...), les zéolithes échangées au cuivre, ainsi qu'à l'argent se démarquent par leur meilleure activité [27]. Les zéolithes au cobalt et au gallium, bien qu'actives en CH_4 -SCR en présence de O_2 , sont fortement désactivées lors de l'ajout d'eau dans le milieu [118]. Les zéolithes échangées au manganèse ou au nickel ont l'inconvénient d'être sélectives en N_2O [10]. Les zéolithes échangées à l'argent sont prometteuses, de par leur résistance au soufre et à l'eau. En présence de NO_2 initialement, une conversion NO_x de 70% en N_2 peut être obtenue vers $300^\circ C$ avec le catalyseur Ag-FER en C_3H_6 -SCR, contre seulement 25% pour un catalyseur Cu-FER [119].

c) Influence du réducteur

De nombreux réducteurs ont été évalués, qu'ils soient légers comme le méthane, ou plus lourds comme le décane. Matsumoto et al. ont indiqué dans leurs travaux que, pour un même nombre de carbone, une molécule contenant des insaturations (oléfine) est plus réactive qu'une molécule saturée (paraffine) [120]. Une autre étude, réalisée sur un catalyseur Co-Na/ZSM-5, a permis le classement suivant selon l'efficacité du réducteur (paraffines) : isobutane > n-pentane > 2,2,4-triméthylpentane > 2,2-diméthylpropane > 3,3-diméthylpentane > méthane > 3,3-diéthylpentane [121]. La taille de pore de la zéolithe est aussi un critère important, dans la mesure où un hydrocarbure de taille plus grande que les canaux de la zéolithe ne peut pas accéder à la totalité des sites actifs. C'est par exemple le cas du 3,3-diéthylpentane. A l'inverse, il a été remarqué dans d'autres travaux sur Fe-ZSM-5 que le réducteur le plus efficace est celui qui ne peut pas pénétrer les canaux de la zéolithe [113]. Les HC qui peuvent pénétrer dans les pores de ce matériau sont rapidement oxydés, avant la réalisation de la réduction des NO_x , ce qui induit une baisse significative de l'activité.

Globalement, chaque matériau, en fonction de la structure de la zéolithe, de sa quantité de sites acides ou de la nature de la fonction métallique, réagit différemment suivant le réducteur. Il n'y a donc pas de réducteur intrinsèquement plus efficace que les autres. De manière générale, la HC-SCR sur ces matériaux présente tout de même une faible activité à basse température, alors que l'oxydation est favorisée à haute température.

I- 6.2.2. Catalyseurs métalliques supportés sur oxyde

Suivant le métal utilisé, le mécanisme de formation de N_2 peut être différent. Ainsi, les catalyseurs platinoïdes sont souvent distingués des autres catalyseurs métalliques à base d'oxydes de métaux de transition.

a) Platinoïdes supportés sur oxydes

La nature du métal utilisé ainsi que du support influent, en plus du réducteur utilisé, sur l'activité en SCR. La Figure I-13 permet la comparaison du Pd, du Rh et du Pt en fonction du support.

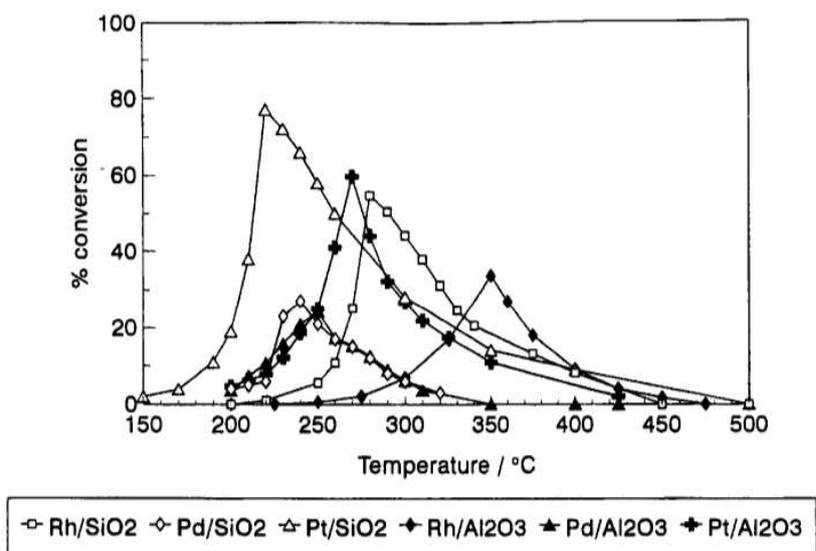


Figure I-13. Activité des catalyseurs 1%Pt, Pd ou Rh supportés sur SiO_2 ou Al_2O_3 en C_3H_6 -SCR

Pour la C_3H_6 -SCR, cette figure montre que le platine permet une meilleure activité à basse température, notamment lorsqu'il est supporté sur SiO_2 . A l'inverse, Hamada et al., en étudiant la C_3H_8 -SCR, ont pointé une très faible activité du Pt/SiO_2 en comparaison du Pt/Al_2O_3 [122]. Les différences obtenues entre le propane et le propène illustrent encore une fois qu'un catalyseur n'est actif qu'en présence de certains réducteurs.

De manière générale, la fenêtre de travail de ces catalyseurs est trop étroite pour une application sur véhicules.

b) Matériaux à base d'oxyde de métaux de transition

Divers oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2) imprégnés de métaux comme Co, Cu, Sn, Ga, In, Ag ou encore Au ont été évalués en HC-SCR. Parmi tous ces matériaux, ceux supportés sur alumine sont généralement plus actifs que les autres. Ceci est expliqué par le caractère acide du support, dont les sites prennent part au mécanisme réactionnel. L'alumine est principalement composée de sites acides de Lewis. Néanmoins, une activité de NO_x est également obtenue sur un matériau comprenant majoritairement des sites acides de Brönsted comme TiO_2 sulfaté. Le type d'acidité ne semble donc pas avoir une influence très marquée. Kourieh et al. [123] ont évalué différents

catalyseurs oxydes mixtes comprenant ZrO_2 et Me_2O_3 (Me étant Al, Ga, B, W, In) en n-décane-SCR. Ils ont conclu que les matériaux ayant une acidité modérée sont les plus efficaces pour la réduction des NO_x . Ces résultats sont expliqués par une oxydation trop rapide du décane sur des sites acides forts, qui induit un manque de réducteur pour la SCR. Il est à noter que les oxydes mixtes $Ga_2O_3-ZrO_2$ et $Al_2O_3-ZrO_2$ ont permis l'obtention de respectivement 71 et 60% de conversion NO_x , avec une sélectivité en N_2 proche de 90% (400 ppm de NO pour 240 ppm de $C_{10}H_{22}$ en présence de 9% O_2 et 1,5% H_2O).

Une attention particulière a été portée aux catalyseurs de type Ag/Al_2O_3 qui ont montré de bonnes, voire les meilleures performances en termes d'activité et de fenêtre de travail parmi tous les catalyseurs étudiés en HC-SCR. Ces matériaux ont l'avantage de conserver leur activité en présence d'eau [124]. L'utilisation de propène, de paraffines longues ainsi que d'alcools permet une activité élevée. Le Tableau I-2 regroupe quelques résultats de conversions obtenus dans diverses conditions, par utilisation d'un catalyseur de type Ag/Al_2O_3 .

Tableau I-2. Activité de NO_x de matériaux Ag/Al_2O_3 en fonction du mélange réactionnel et du réducteur utilisé.

Ag (% mass.)	Conditions expérimentales				T (°C)	Conv. NO (%)	Réf.
	NO (ppm)	Réducteur	% O_2	% H_2O			
2	1000	6000 ppm n- C_8H_{18}	10	2	300	80	[125]
2	300	300 ppm n- C_6H_{14}	7,5	-	350	78	[126]
4	500	300 ppm n- $C_{10}H_{22}$	10	6	350	60	[127]
2	1000	1000 ppm C_3H_6	6	-	450	85	[128]

Pour les matériaux de type Ag/Al_2O_3 , le pourcentage massique optimal est généralement compris entre 1,5 et 4%, pour une surface spécifique comprise entre 150 et 250 $m^2.g^{-1}$. Un taux de 2% est souvent utilisé, un pourcentage plus élevé d'argent conduisant souvent à une oxydation complète du réducteur, ce qui limite son utilisation pour la réaction de SCR.

I- 6.2.3. Mécanisme de formation de N_2

Le mécanisme de formation de N_2 dépend en partie du matériau utilisé. Deux mécanismes généraux sont proposés dans la littérature. Sur les catalyseurs à base de platinoïdes ou bien de type Cu-ZSM-5, la formation de N_2 intervient par un mécanisme dit d'adsorption/dissociation [19], [33]. Ce mécanisme est décrit en Figure I-14. NO est d'abord adsorbé sur le site métallique puis dissocié en N(ads) et O(ads). Tandis que le O(ads) réagit avec les hydrocarbures pour conduire au CO_2 , deux N(ads) se combinent pour former N_2 . Un N(ads) peut également réagir avec un NO(ads) et conduire à la formation de N_2O . Pour ce mécanisme, l'état d'oxydation du site actif est important. Il a été montré que Pt^0 et Cu^+ étaient par exemple actifs pour la réaction de dissociation [129].

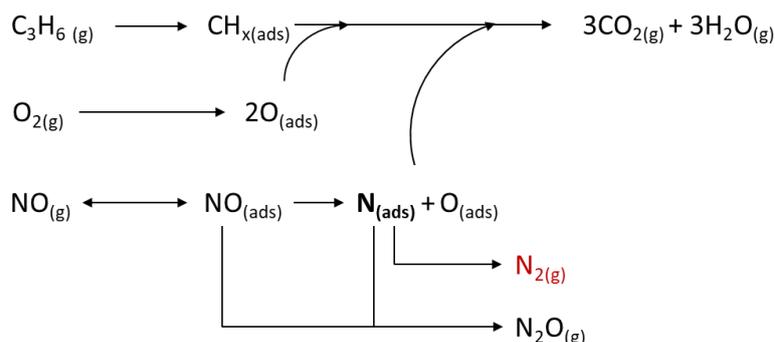


Figure I-14. Schéma réactionnel de la C₃H₆-SCR de NO sur catalyseurs à base de platine, d'après Burch et al. [129].

Un second mécanisme a été proposé et rentre en compétition avec le mécanisme précédemment décrit. Il se produit sur une plus large gamme de matériaux. Ce mécanisme d'oxydo-réduction, passe par la formation de composés mixtes C-N, qui conduit finalement à la formation de N₂ [125], [130]–[133]. La Figure I-15 décrit le schéma réactionnel simplifié. La première étape consiste en une adsorption de NO sous forme de nitrites et nitrates en surface de matériau. En parallèle, le réducteur utilisé est partiellement oxydé par O₂ puis s'adsorbe en surface de matériau, notamment sous forme d'acétates ou de formates. Ces espèces réagissent ensuite avec les espèces NO_x(ads), et conduisent à la formation d'espèces comme -NCO, -CN ou NH₃. Ces dernières réagissent finalement avec NO, NO₂ ou les NO_x(ads) pour conduire à la formation de N₂.

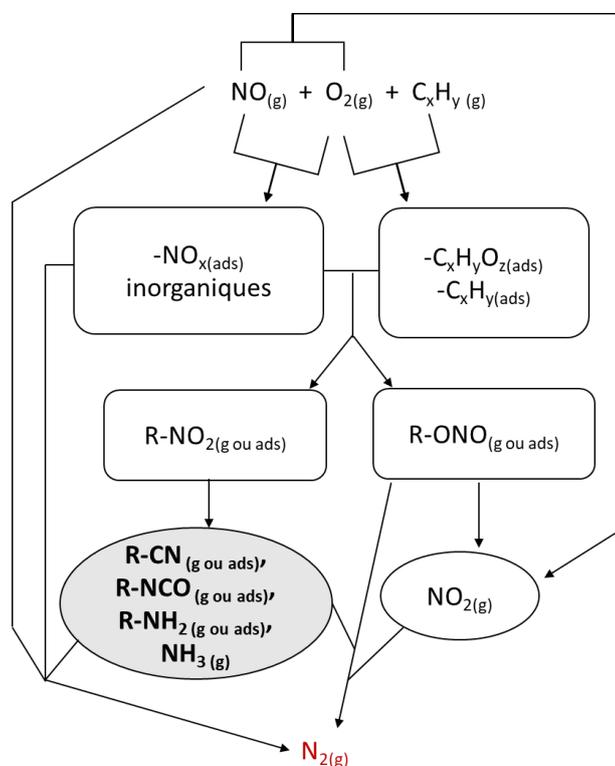


Figure I-15. Schéma réactionnel simplifié de la C₃H₆-SCR de NO sur Ag/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃, d'après Meunier et al. [131].

I- 6.2.4. Bilan sur une possible application

Après avoir étudié des centaines de formulations de catalyseurs, Burch et al. en ont conclu qu'aucun des systèmes proposés depuis 20 ans n'est potentiellement adaptable aux véhicules en mélange pauvre, en terme d'activité mais aussi de sélectivité en N_2 [129]. La fenêtre de travail est souvent étroite, alors que la température d'un gaz d'échappement Diesel peut varier de 150 jusqu'à 700°C. De plus, l'activité de NO_x est souvent faible à $T < 300^\circ C$ [27]. La formation de N_2O est également un problème important. Enfin, les tests sont souvent réalisés avec un seul réducteur, alors que le gaz d'échappement en contient de nombreux, dont certains pourraient empoisonner ou inhiber le matériau.

Parmi toutes les formulations proposées, les catalyseurs de type Ag/Al_2O_3 sont de loin les plus efficaces à basse température (à partir de 250°C). L'utilisation de molécules oxygénées telles que l'éthanol s'est également révélée particulièrement efficace pour la réduction des NO_x sur ces matériaux. Une description de ce système est réalisée dans la partie suivante.

I- 6.3. EtOH-SCR sur Ag/Al_2O_3

Miyadera et al. ont les premiers montré l'activité du catalyseur Ag/Al_2O_3 en SCR par des réducteurs oxygénés [124]. En réalisant que des composés oxygénés comme l'éthanol, l'acétone ou le propanol pouvaient servir de réducteur en SCR sur des matériaux Ag/Al_2O_3 , de nombreux travaux ont ensuite été dévoués à ces systèmes. Dans ce cas, il est généralement imaginé d'injecter le réducteur plutôt que d'utiliser les HC disponibles dans la ligne d'échappement, moins efficaces [134]–[138].

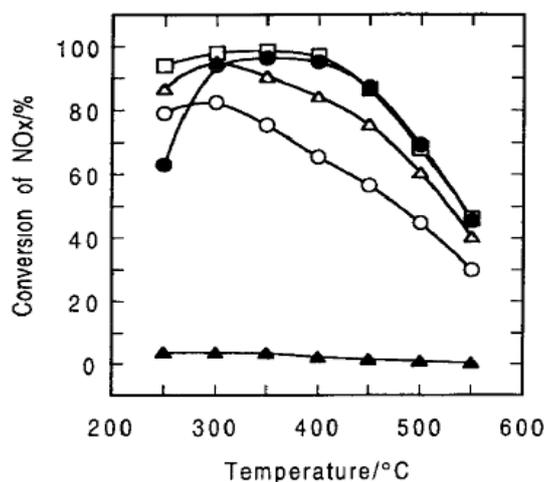


Figure I-16. Conversion NO_x en fonction du réducteur en SCR de NO sur 2% Ag/Al_2O_3 . Conditions : 500 ppm NO , 1000 ppm de réducteur en tant que CH_x (○ : 1-propanol ; □ : 2-propanol ; Δ : éthanol ; ● : acétone ; ▲ : méthanol), 10% O_2 , 10% CO_2 , 10% H_2O complétés par N_2 . $VVH = 6400 h^{-1}$ [124].

Dans la Figure I-16 sont regroupés les profils de conversion des NO_x en fonction de la température et de différents réducteurs oxygénés. En utilisant le 1-propanol, le 2-propanol et

l'éthanol, une conversion supérieure à 80% est atteinte entre 250 et 400°C, ce qui représente un bond considérable d'activité basse température, en conservant une fenêtre de travail large par rapport au procédé de HC-SCR. Le 1-propanol et le 2-propanol étant globalement moins sélectif en N₂ (formation importante de NH₃ et N₂O), l'éthanol est considéré comme le réducteur le plus performant. De plus, ce dernier est relativement peu coûteux, produit en grande quantité dans le monde et reste relativement peu dangereux. Il a donc suscité de nombreux travaux [136], [139]–[143]. Il est important de noter que l'activité de NO_x importante obtenue avec ce système l'est en présence de 10% d'eau, qui empoisonne habituellement les sites actifs par adsorption compétitive avec les NO_x et/ou les hydrocarbures. Au contraire, Sumiya et al. ont mis en évidence une meilleure conversion des NO_x en présence d'eau, liée à une meilleure réactivité entre les espèces -NCO et (NO+O₂) [141]. La principale raison est probablement une hydrolyse des espèces -NCO en NH₃ par l'eau, bien connue en urée-SCR.

I- 6.3.1. Mécanisme de formation de N₂

Le mécanisme de formation de N₂ requiert à la fois la présence du site métallique Ag mais également des sites acides de Lewis de l'alumine [136], [139], [144]. Ce mécanisme bifonctionnel est semblable au mécanisme illustré en Figure I-15. Avec l'éthanol, des espèces acétates de surface mais aussi énoliques permettent, après réaction avec les nitrates et nitrites du matériau, la formation d'intermédiaires comme l'éthylnitrite ou le nitrométhane. Ce mécanisme est décrit plus détail (avec l'éthanol pour réducteur) dans le Chapitre III (partie III-3.4.1), consacré à l'étude de la réactivité d'une série de matériaux Ag/Al₂O₃. Les sites actifs, et notamment les différentes espèces argent présentes en surface de matériau, sont détaillés dans ce même chapitre.

I- 6.3.2. Tolérance au soufre

Pour les matériaux de HC-SCR, SO₂ est le principal poison susceptible de limiter la réaction désirée. Le soufre, présent initialement dans le carburant sous forme organique, est oxydé en SO₂ dans le moteur. SO₂ réagit ensuite avec O₂ en surface du catalyseur pour former des sulfates, thermodynamiquement stables, qui recouvrent les sites actifs du catalyseur. Les sites d'adsorption de NO_x sont notamment impactés par l'adsorption de sulfates, d'où un possible déclin de l'activité de NO_x [145].

Dans le cas des matériaux de type Ag/Al₂O₃, l'effet de l'empoisonnement dépend du réducteur utilisé. En comparaison des HC non oxygénés où la désactivation est souvent rapide, la désactivation reste limitée par l'utilisation d'alcools [141], [146]. Un lien avec la taille du réducteur est également avéré. La relation entre la tolérance au SO₂ et la taille du réducteur peut être classé comme suit : C₂ >> C₃ > C₄ [147]. Au vu de ces résultats, l'utilisation d'éthanol est donc logiquement favorable, ce qui est en partie due à la formation d'espèces énoliques en surface du matériau, qui inhibent la formation des sulfates.

Cette désactivation peut tout de même être importante entre 250 et 400°C, comme le montrent Abe et al. en présence de 80 ppm de SO₂ en EtOH-SCR [148]. En complément, ces derniers pointent également une formation de Ag₂SO₄ (visible en DRX), composé stable mais également

actif pour la réduction des NO_x . L'activité en SCR de Ag_2SO_4 a également été remarquée en C_3H_6 -SCR et attribuée à une augmentation d'espèces intermédiaires -NCO en surface de matériau.

Une solution originale pour améliorer la résistance au soufre est d'ajouter H_2 au mélange gazeux [27], [145], [149]. H_2 , en plus de limiter l'empoisonnement, augmente de surcroît l'activité SCR sur matériaux de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette amélioration conséquente de l'activité est décrite plus en détail dans la partie I-6.4 ci-après.

I- 6.3.3. Bilan sur une possible application

Comme énoncé dans la partie I-6.2.4, les procédés de HC-SCR n'apparaissent pas suffisamment performants pour une application à des véhicules routiers. En comparaison, l'urée-SCR permet une efficacité élevée avec une fenêtre de travail plus large. Les résultats obtenus avec le procédé de EtOH-SCR sur matériaux de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se rapprochent tout de même de ceux obtenus avec des systèmes d'urée-SCR classiques. L'activité reste cependant limitée à $T < 250^\circ\text{C}$.

Des avancées récentes ont montré qu'il était possible d'améliorer l'activité des catalyseurs $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, notamment à basse température, en jouant sur les conditions opératoires. Ces conditions sont décrites dans la partie suivante.

I- 6.4. Ajout de H_2 en SCR sur matériaux à base d'argent

Outre les principaux réducteurs que sont l'ammoniac et les hydrocarbures (dont les oxygénés), des systèmes « hydrides » ont également été développés, toujours dans le but d'améliorer l'activité de NO_x et limiter les produits secondaires (N_2O , NH_3 ...). L'ajout de H_2 , en complément d'un autre réducteur, peut permettre une amélioration significative de l'activité des matériaux à base d'argent supportés sur alumine ou zéolithe.

I- 6.4.1. ($\text{H}_2 + \text{HC}$)-SCR

Satokawa [150] décrit en 1999 l'effet bénéfique de l'ajout de H_2 en HC-SCR sur $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La Figure I-17 présente une comparaison des conversions des NO_x obtenues à 400°C avec différents hydrocarbures, en fonction de l'ajout ou non de H_2 . Quel que soit l'hydrocarbure utilisé, un écart important de conversion est obtenu. Cet écart est maximal avec le propane, la conversion augmentant d'environ 40% par l'ajout de H_2 .

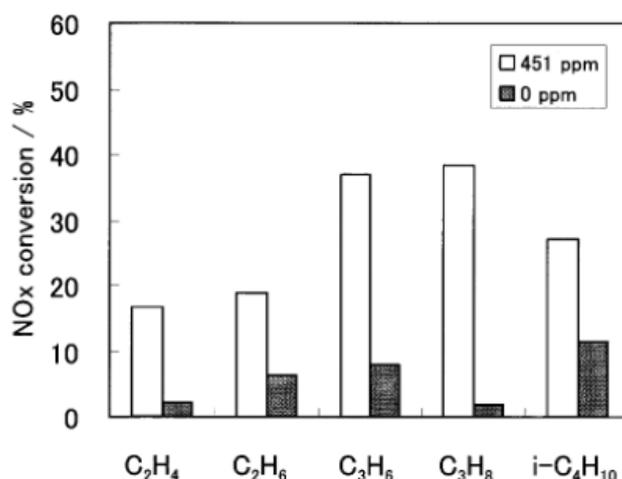


Figure I-17. Conversion NO_x à 400°C en fonction du réducteur utilisé et de la présence ou non de H₂. Conditions : 91 ppm NO, 273 ppm HC (en tant que CH_x), 9,1% O₂, 9,1% H₂O, 0 ou 451 ppm de H₂. VVH = 44 000 h⁻¹ [150].

Cet effet est également observé pour les composés oxygénés comme l'éthanol [151], [152]. Zhang et al. ont montré que l'addition de 1% H₂ lors de la réduction de 800 ppm de NO par 1565 ppm de EtOH (VVH = 50 000 h⁻¹) permettait l'obtention d'une conversion NO_x proche de 85% à 200°C contre 15% sans H₂ [151]. A cette température, ce procédé rivalise alors avec les procédés classiques de NH₃-SCR en termes d'efficacité à basse température. Cependant, une quantité relativement importante de H₂ est nécessaire, qui ne peut être obtenue directement par la combustion du carburant dans le moteur.

Le rôle précis de H₂ dans cette amélioration significative de l'activité de NO_x est toujours sujet à débat. En premier lieu, H₂ permet une amélioration de la conversion du réducteur à basse température, ainsi que de l'oxydation de NO en NO₂. A partir de la caractérisation des espèces Ag présentes en surface, Richter et al. ont proposé que H₂ entraîne la réduction de clusters d'argent Ag₂O en Ag⁰, responsables de l'augmentation de l'activité SCR [153]. D'autre part, il a été montré par différentes études de DRIFT que l'ajout de H₂ entraîne l'augmentation de la quantité et du nombre d'espèces carbonées en surface de matériau. Certains auteurs proposent que H₂ favorise la formation d'espèces actétates, énoliques et -NCO en surface [151], [152], [154]. Breen et Burch concluent que l'influence de H₂ ne se résumerait pas à un seul effet, mais à plusieurs [129].

I- 6.4.2. (H₂+NH₃)-SCR

En condition de NH₃-SCR (avec NO uniquement à l'entrée), les catalyseurs de type Ag/Al₂O₃ sont inactifs pour la formation de N₂. Par contre, lorsque H₂ est ajouté au mélange, un gain de conversion très élevé est obtenu. Cette réactivité surprenante a été mise en évidence par Richter et al. en 2004 [155]. La Figure I-18 ci-dessous présente l'effet H₂ sur deux catalyseurs ayant des teneurs massiques différentes en Ag (1 et 5%). Ainsi, l'effet bénéfique de H₂ est obtenu pour les deux pourcentages d'argent étudiés. Cet effet très bénéfique de l'hydrogène a été confirmé par Shimizu et Satsuma, avec seulement 5000 ppm de H₂ [156].

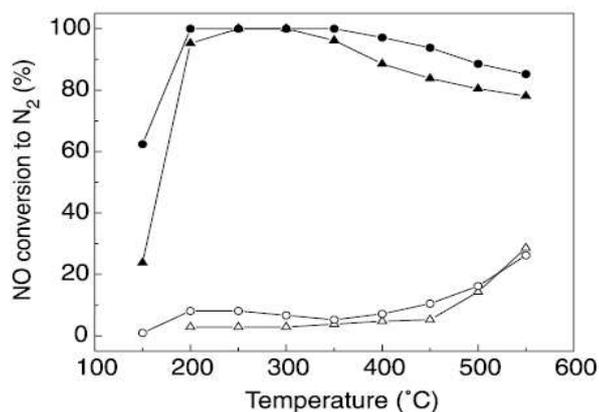


Figure I-18. Conversion NO_x en présence (symboles pleins) ou non (symboles vides) de H₂ en NH₃-SCR sur 1%Ag/Al₂O₃ (▲) ou 5%Ag/Al₂O₃ (●). Conditions : 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, avec ou sans 1%H₂, 6% O₂, 7% H₂O [155].

De même qu'en HC-SCR assistée par H₂, le mécanisme du procédé de NH₃-SCR assistée par H₂ reste incertain et peu étudié. Pour certains auteurs, H₂ influence directement sur le degré d'oxydation de l'argent et permet l'activation de ce dernier pour la réaction entre NH₃ et NO [157], [158]. Sadokhina et al. ont comparé le rôle de H₂ en NH₃-SCR et en n-C₆H₁₄-SCR [159]. Que ce soit avec NH₃ ou n-C₆H₁₄, l'ajout de H₂ entraîne la réduction des espèces nitrées adsorbées, avec la même vitesse : la réaction entre H₂ et les nitrates est donc limitante et indépendante du réducteur ajouté avec H₂. Leur conclusion est donc que l'ajout de H₂ a le même effet lorsqu'il assiste NH₃ ou les HC. Ces auteurs proposent que H₂ contribue à la réduction des nitrates en surface de l'alumine en nitrites, ces derniers étant plus réactifs vis-à-vis du réducteur NH₃.

I- 7. Conclusion

Au travers de cet état de l'art, il a été mis en évidence la nécessité d'éliminer les oxydes d'azote, de par leur nuisance sur la santé et l'environnement (pluies acides, effet de serre, destruction de l'ozone stratosphérique, smogs photochimiques...). Concernant les véhicules légers, qui sont responsables d'une partie importante des émissions de NO_x , des normes sont imposées par l'Union Européenne afin d'en limiter les rejets. De ce fait, des méthodes de post-traitement ont été mises en place. Dans le cas des véhicules essence, le catalyseur trois-voies se révèle très efficace pour l'élimination des NO_x mais aussi des autres polluants qui constituent le gaz d'échappement. Seulement, dans l'optique de réduire les émissions de CO_2 , les prochains véhicules essence devraient fonctionner dans un mélange plus riche en oxygène, comme dans le cas des véhicules Diesel. Dans ces conditions, le catalyseur trois-voies est malheureusement inefficace.

L'élimination des oxydes d'azotes est un défi difficile à relever pour des véhicules légers fonctionnant en régime pauvre (notamment les véhicules Diesel). Le procédé SCR est, de nos jours, la technique la plus utilisée pour éliminer les NO_x . De nombreuses études ont été réalisées avec le système de HC-SCR, qui offre la possibilité d'utiliser les réducteurs déjà disponibles dans le gaz d'échappement. Ces procédés sont cependant peu efficaces, avec une fenêtre de travail trop étroite pour une application mobile.

De nos jours, le procédé d'urée-SCR est préféré aux autres, de par son efficacité sur une fenêtre de température large. Une solution aqueuse d'urée, commercialisée sous le nom AdBlue®, est injectée dans le pot catalytique, entre le DOC (élimination de CO et HC) et le catalyseur SCR, avec finalement la libération d'ammoniac pour réduire les NO_x . Cependant, différents problèmes se posent. Des réactions secondaires sont notamment engendrées par l'utilisation d'urée. L'efficacité du catalyseur de NH_3 -SCR est également dépendante du rapport NO_2/NO_x , lui-même dépendant du DOC. Or, à basse température, au moment du démarrage du véhicule, le DOC est froid et ne permet pas la formation de NO_2 en quantité suffisante pour atteindre la stoechiométrie optimale de Fast-SCR. Il en résulte un manque d'activité du catalyseur de NH_3 -SCR à basse température ($T < 250^\circ\text{C}$). Ces problèmes devront sans doute être résolus pour répondre aux prochaines normes imposées aux constructeurs.

Au travers de cet état de l'art, il a également été mis en évidence l'intérêt des catalyseurs de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui sont actifs avec différents réducteurs, tels que les HC et EtOH, et un effet bénéfique de l'ajout de H_2 . Le rôle promoteur de l'hydrogène a également été mis en évidence en NH_3 -SCR assisté par H_2 sur ce type de matériaux. Cette aptitude fait des catalyseurs de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de bons candidats pour l'étude de procédés « hybrides », avec pour objectif l'amélioration de l'activité à basse température. L'ajout de H_2 permet une activité élevée dès $T < 250^\circ\text{C}$. Cependant, ce dernier est trop peu concentré dans le gaz d'échappement pour permettre une activation de la SCR. La problématique de l'activité « basse » température, qui fait l'objet de ces travaux, subsiste donc.

- [1] E. Universalis, « RUDOLF DIESEL », Encyclopædia Universalis. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/rudolf-diesel/>. [Consulté le: 06-sept-2016].
- [2] É. Larousse, « Archive Larousse : Grande Encyclopédie Larousse - Diesel (moteur) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.larousse.fr/archives/grande-encyclopedie/page/4259>. [Consulté le: 06-sept-2016].
- [3] J.-C. Guibet, Carburants et moteurs. Tome 1. Editions TECHNIP, 1997.
- [4] İ. A. Reşitoğlu, K. Altinişik, et A. Keskin, « The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems », Clean Technol. Environ. Policy, vol. 17, n° 1, p. 15-27, janv. 2015.
- [5] A. Sassi, E. Rohart, et G. Belot, « Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression ». Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [6] « Qu'est-ce que la Norme Euro ? - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Qu-est-ce-que-la-Norme-Euro.html>. [Consulté le: 07-sept-2016].
- [7] K. Skalska, J. S. Miller, et S. Ledakowicz, « Trends in NOx abatement: A review », Sci. Total Environ., vol. 408, n° 19, p. 3976-3989, sept. 2010.
- [8] D. THOMAS, NOx Oxydes D'azote. Ed. Techniques Ingénieur.
- [9] « Cleaner Air - Environment - European Commission ». [En ligne]. Disponible sur: http://ec.europa.eu/environment/air/cleaner_air/. [Consulté le: 07-sept-2016].
- [10] R. Mrad, A. Aissat, R. Cousin, D. Courcot, et S. Siffert, « Catalysts for NOx selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR) », Appl. Catal. Gen., vol. 504, p. 542-548, sept. 2015.
- [11] S. K. Hoekman et C. Robbins, « Review of the effects of biodiesel on NOx emissions », Fuel Process. Technol., vol. 96, p. 237-249, avr. 2012.
- [12] Current Environmental Issues and Challenges. .
- [13] C. P. Fenimore, « Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames », in Symposium (International) on Combustion, 1971, vol. 13, p. 373-380.
- [14] M. A. Gómez-García, V. Pitchon, et A. Kiennemann, « Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOx abatement by using sorbing catalytic materials », Environ. Int., vol. 31, n° 3, p. 445-467, avr. 2005.
- [15] K. B. Schnelle et C. A. Brown, Air pollution control technology handbook. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [16] O. US EPA, « Health | Nitrogen Dioxide | US EPA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www3.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/health.html>. [Consulté le: 25-nov-2015].
- [17] M. V. Twigg, « Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions », Appl. Catal. B Environ., vol. 70, n° 1-4, p. 2-15, janv. 2007.
- [18] V. P. Aneja et al., « Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment », Atmos. Environ., vol. 35, n° 11, p. 1903-1911, 2001.
- [19] A. Fritz et V. Pitchon, « The current state of research on automotive lean NOx catalysis », Appl. Catal. B Environ., vol. 13, n° 1, p. 1-25, 1997.
- [20] E. V. Fischer et al., « Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution », Atmospheric Chem. Phys., vol. 14, n° 5, p. 2679-2698, mars 2014.
- [21] H. Lüders, P. Stommel, et R. Backes, « Applications for the Regeneration of Diesel Particulate Traps by Combining Different Regeneration Systems », 1997.
- [22] M. V. Twigg, « Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions », Appl. Catal. B Environ., vol. 70, n° 1-4, p. 2-15, janv. 2007.

- [23] B. Pereda-Ayo et J. R., « NO_x Storage and Reduction for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment », in Diesel Engine - Combustion, Emissions and Condition Monitoring, S. Bari, Éd. InTech, 2013.
- [24] A. F. Diwell, R. R. Rajaram, H. A. Shaw, et T. J. Truex, « The Role of Ceria in Three-Way Catalysts », in Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 71, Elsevier, 1991, p. 139-152.
- [25] Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, S. Zhang, Y. Qi, et Y. Liu, « Preparation of Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.75, 0.62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts », Catal. Today, vol. 126, n° 3-4, p. 296-302, août 2007.
- [26] N. Takahashi et al., « The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst », Catal. Today, vol. 27, n° 1-2, p. 63-69, 1996.
- [27] Z. Liu et S. Ihl Woo, « Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology », Catal. Rev., vol. 48, n° 1, p. 43-89, janv. 2006.
- [28] I. Nova et E. Tronconi, Éd., Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [29] A. Russell et W. S. Epling, « Diesel Oxidation Catalysts », Catal. Rev., vol. 53, n° 4, p. 337-423, oct. 2011.
- [30] X. Auvray, T. Pingel, E. Olsson, et L. Olsson, « The effect gas composition during thermal aging on the dispersion and NO oxidation activity over Pt/Al₂O₃ catalysts », Appl. Catal. B Environ., vol. 129, p. 517-527, janv. 2013.
- [31] A. Manigrasso, N. Fouchal, P. Darcy, et P. Da Costa, « Hysteresis effect study on diesel oxidation catalyst for a better efficiency of SCR systems », Catal. Today, vol. 191, n° 1, p. 52-58, sept. 2012.
- [32] R. Allansson, P. G. Blakeman, B. J. Cooper, H. Hess, P. J. Silcock, et A. P. Walker, « Optimising the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System », 2002.
- [33] Z. Liu et S. Ihl Woo, « Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology », Catal. Rev., vol. 48, n° 1, p. 43-89, janv. 2006.
- [34] M. Zheng, G. T. Reader, et J. G. Hawley, « Diesel engine exhaust gas recirculation—a review on advanced and novel concepts », Energy Convers. Manag., vol. 45, n° 6, p. 883-900, avr. 2004.
- [35] S. Roy et A. Baiker, « NO_x Storage–Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage–Reduction Performance », Chem. Rev., vol. 109, n° 9, p. 4054-4091, sept. 2009.
- [36] N. Imanaka et T. Masui, « Advances in direct NO_x decomposition catalysts », Appl. Catal. Gen., vol. 431-432, p. 1-8, juill. 2012.
- [37] M. Iwamoto et H. Hamada, « Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes », Catal. Today, vol. 10, p. 57-71, 1991.
- [38] C. Tofan, « Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO₂, H₂O and CH₄ », Appl. Catal. B Environ., vol. 36, n° 4, p. 311-323, mars 2002.
- [39] T. Ishihara, « Direct decomposition of NO into N₂ and O₂ over La(Ba)Mn(In)O₃ perovskite oxide », J. Catal., vol. 220, n° 1, p. 104-114, nov. 2003.
- [40] C. T. Goralski et W. F. Schneider, « Analysis of the thermodynamic feasibility of NO_x decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO_x emissions standards », Appl. Catal. B Environ., vol. 37, n° 4, p. 263-277, juill. 2002.

- [41] N. Miyoshi et al., « Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines », 1995.
- [42] T. Szailer, J. Kwak, D. Kim, J. Hanson, C. Peden, et J. Szanyi, « Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO », *J. Catal.*, vol. 239, n° 1, p. 51-64, avr. 2006.
- [43] P. Kočí et al., « Global kinetic model for the regeneration of NO_x storage catalyst with CO, H₂ and C₃H₆ in the presence of CO₂ and H₂O », *Catal. Today*, vol. 147, p. S257-S264, sept. 2009.
- [44] L. Masdrag et al., « Understanding the role of C₃H₆, CO and H₂ on efficiency and selectivity of NO_x storage reduction (NSR) process », *Catal. Today*, vol. 189, n° 1, p. 70-76, juill. 2012.
- [45] N. Le Phuc, X. Courtois, F. Can, S. Royer, P. Marecot, et D. Duprez, « NO_x removal efficiency and ammonia selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalysts. Part I: Influence of Fe and Mn addition », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, n° 3-4, p. 353-361, févr. 2011.
- [46] N. Le Phuc, X. Courtois, F. Can, S. Royer, P. Marecot, et D. Duprez, « NO_x removal efficiency and ammonia selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalysts. Part II: Influence of Ce and Mn–Ce addition », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, n° 3-4, p. 362-371, févr. 2011.
- [47] G. Busca, « Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, n° 1-2, p. 1-36, sept. 1998.
- [48] R. M. Heck, « Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications », *Catal. Today*, vol. 53, n° 4, p. 519-523, nov. 1999.
- [49] « Antipollution : la norme Euro 6 pour les nuls - Environnement ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.auto-moto.com/actualite/environnement/antipollution-la-norme-euro%E2%80%AF6-pour-les-nuls-20231.html#item=1>. [Consulté le: 28-juill-2017].
- [50] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, et J. Brauer, « Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel », *Thermochim. Acta*, vol. 424, n° 1-2, p. 131-142, déc. 2004.
- [51] M. Seneque, F. Can, D. Duprez, et X. Courtois, « NO_x Selective Catalytic Reduction (NO_x-SCR) by Urea: Evidence of the Reactivity of HNCO, Including a Specific Reaction Pathway for NO_x Reduction Involving NO + NO₂ », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 7, p. 4064-4067, juill. 2016.
- [52] M. Seneque, X. Courtois, F. Can, et D. Duprez, « Direct Comparison of Urea-SCR and NH₃-SCR Activities Over Acidic Oxide and Exchanged Zeolite Prototype Powdered Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 59, n° 10-12, p. 938-944, juill. 2016.
- [53] G. Piazzesi, « The catalytic hydrolysis of isocyanic acid (HNCO) in the urea-SCR process », Politecnico di Milano (Italy), 2006.
- [54] G. Piazzesi, D. Nicosia, M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, et A. Wokaun, « Investigation of HNCO adsorption and hydrolysis on Fe-ZSM5 », *Catal. Lett.*, vol. 115, n° 1-2, p. 33-39, avr. 2007.
- [55] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, T. Schildhauer, et O. Kröcher, « Catalytic urea hydrolysis in the selective catalytic reduction of NO_x: catalyst screening and kinetics on anatase TiO₂ and ZrO₂ », *Catal Sci Technol*, vol. 3, n° 4, p. 942-951, 2013.

- [56] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, et O. Kröcher, « Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115-116, p. 129-137, avr. 2012.
- [57] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, et O. Kröcher, « Quantification of Gaseous Urea by FT-IR Spectroscopy and Its Application in Catalytic Urea Thermolysis », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 1-8, p. 130-133, mai 2013.
- [58] M. Inomata, « Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition », *J. Catal.*, vol. 62, n° 1, p. 140-148, mars 1980.
- [59] J. Odriozola, « AES and TDS study of the adsorption of NH₃ and NO on V₂O₅ and TiO₂ surfaces: Mechanistic implications », *J. Catal.*, vol. 119, n° 1, p. 71-82, sept. 1989.
- [60] F. Giraud et al., « Experimental Microkinetic Approach of De-NO_x by NH₃ on V₂O₅/WO₃/TiO₂ Catalysts. 2. Impact of Superficial Sulfate and/or V_xO_y Groups on the Heats of Adsorption of Adsorbed NH₃ Species », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 29, p. 15677-15692, juill. 2014.
- [61] S. Zhang et Q. Zhong, « Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃ », *J. Solid State Chem.*, vol. 221, p. 49-56, janv. 2015.
- [62] M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur, et J.-C. Lavalley, « Acidic properties and stability of sulfate-promoted metal oxides », *J. Mol. Catal.*, vol. 72, n° 1, p. 127-138, févr. 1992.
- [63] O. Saur, « The structure and stability of sulfated alumina and titania », *J. Catal.*, vol. 99, n° 1, p. 104-110, mai 1986.
- [64] L. Lietti et al., « Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts », *Catal. Today*, vol. 42, n° 1, p. 101-116, 1998.
- [65] M. Farber et S. P. Harris, « Kinetics of ammonia-nitric oxide reactions on vanadium oxide catalysts », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 4, p. 680-682, 1984.
- [66] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, et P. Forzatti*, « Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction », *Appl. Catal.*, vol. 64, p. 259-278, sept. 1990.
- [67] G. Cavataio, J. Girard, J. E. Patterson, C. Montreuil, Y. Cheng, et C. K. Lambert, « Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions », 2007.
- [68] D. M. Chapman, « Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 392, n° 1-2, p. 143-150, janv. 2011.
- [69] D. M. Chapman, « Capture of Volatilized vanadium and tungsten compounds in a selective catalytic reduction system », US 2011/0138789 A1.
- [70] M. Sun, « Notice of Intent to List Chemical: Vanadium Pentoxide as Known to the State to Cause Cancer », OEHHA, 08-janv-2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://oehha.ca.gov/proposition-65/cnr/notice-intent-list-chemical-vanadium-pentoxide-known-state-cause-cancer>. [Consulté le: 31-juill-2017].
- [71] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, et A. Blik, « Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃ », *J. Catal.*, vol. 171, n° 1, p. 208-218, oct. 1997.
- [72] W. S. Kijlstra, J. C. M. L. Daamen, J. M. van de Graaf, B. van der Linden, E. K. Poels, et A. Blik, « Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of

- nitric oxide with ammonia over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 7, n° 3-4, p. 337-357, janv. 1996.
- [73] P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, et P. G. Smirniotis, « Surface characterization studies of TiO_2 supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH_3 », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, n° 1-2, p. 123-134, oct. 2007.
- [74] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, W. Zhao, et B. Guan, « Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel method », *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, n° 3, p. 488-494, juill. 2007.
- [75] D. A. Peña, B. S. Uphade, et P. G. Smirniotis, « TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 I. Evaluation and characterization of first row transition metals », *J. Catal.*, vol. 221, n° 2, p. 421-431, janv. 2004.
- [76] M. Casapu et al., « Characterization of Nb-Containing $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 21, p. 9791-9801, juin 2010.
- [77] G. Qi et R. T. Yang, « Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 44, n° 3, p. 217-225, août 2003.
- [78] M. Kang, E. D. Park, J. M. Kim, et J. E. Yie, « Cu-Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with NH_3 », *Catal. Today*, vol. 111, n° 3-4, p. 236-241, févr. 2006.
- [79] Y. Wan et al., « Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH_3 », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148-149, p. 114-122, avr. 2014.
- [80] Z. Lian, F. Liu, H. He, X. Shi, J. Mo, et Z. Wu, « Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures », *Chem. Eng. J.*, vol. 250, p. 390-398, août 2014.
- [81] Y. Wan et al., « Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH_3 », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148-149, p. 114-122, avr. 2014.
- [82] M. Casapu et al., « Characterization of Nb-Containing $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 21, p. 9791-9801, juin 2010.
- [83] X. Tang, J. Li, L. Sun, et J. Hao, « Origination of N_2O from NO reduction by NH_3 over $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 1-2, p. 156-162, août 2010.
- [84] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, et R. T. Yang, « Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over metal oxide and zeolite catalysts—A review », *Catal. Today*, vol. 175, n° 1, p. 147-156, oct. 2011.
- [85] T. Lin, W. Li, M. Gong, Y. Yu, B. Du, et Y. Chen, « Preparation of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 », *Acta Phys.-Chim. Sin.*, vol. 23, n° 12, p. 1851-1856, 2007.
- [86] N. Marcotte et al., « Multi-component zirconia-titania mixed oxides: Catalytic materials with unprecedented performance in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 after harsh hydrothermal ageing », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, n° 3-4, p. 373-376, juin 2011.
- [87] Y. Li, H. Cheng, D. Li, Y. Qin, Y. Xie, et S. Wang, « $\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH_3 in diesel exhaust », *Chem. Commun.*, n° 12, p. 1470, 2008.

- [88] S. Berland, Préparation, caractérisation et activité de matériaux pour la réduction des NO_x par l'ammoniac ; Association au catalyseur de stockage-réduction. Poitiers, 2011.
- [89] F. Can, S. Berland, S. Royer, X. Courtois, et D. Duprez, « Composition-Dependent Performance of Ce_xZr_{1-x}O₂ Mixed-Oxide-Supported WO₃ Catalysts for the NO_x Storage Reduction–Selective Catalytic Reduction Coupled Process », ACS Catal., vol. 3, n° 6, p. 1120-1132, juin 2013.
- [90] T. Baidya, A. Bernhard, M. Elsener, et O. Kröcher, « Hydrothermally Stable WO₃/ZrO₂–Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ », Top. Catal., vol. 56, n° 1-8, p. 23-28, mai 2013.
- [91] R. Q. Long et R. T. Yang, « Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalyst », J. Catal., vol. 207, n° 2, p. 224-231, avr. 2002.
- [92] G. Qi et R. T. Yang, « Low-temperature SCR of NO with NH₃ over noble metal promoted Fe-ZSM-5 catalysts », Catal. Lett., vol. 100, n° 3-4, p. 243-246, avr. 2005.
- [93] M. Devadas et al., « Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5 », Appl. Catal. B Environ., vol. 67, n° 3-4, p. 187-196, oct. 2006.
- [94] A. Grossale, I. Nova, et E. Tronconi, « Study of a Fe–zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment », Catal. Today, vol. 136, n° 1-2, p. 18-27, juill. 2008.
- [95] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, et R. L. Keiski, « The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃-SCR reaction », Catal. Today, vol. 100, n° 3-4, p. 217-222, févr. 2005.
- [96] M. Colombo, I. Nova, et E. Tronconi, « A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst », Catal. Today, vol. 151, n° 3-4, p. 223-230, juin 2010.
- [97] P. Granger et V. I. Parvulescu, « Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies », Chem. Rev., vol. 111, n° 5, p. 3155-3207, mai 2011.
- [98] P. S. Metkar, M. P. Harold, et V. Balakotaiah, « Experimental and kinetic modeling study of NH₃-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts », Chem. Eng. Sci., vol. 87, p. 51-66, janv. 2013.
- [99] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, et R. L. Keiski, « The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃-SCR reaction », Catal. Today, vol. 100, n° 3-4, p. 217-222, févr. 2005.
- [100] T. V. Johnson, « Diesel emission control in review », SAE Int J Fuels Lubr, vol. 1, n° 1, p. 68-81, 2008.
- [101] I. Nova et E. Tronconi, Éd., Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [102] M. Iwasaki et H. Shinjoh, « A comparative study of “standard”, “fast” and “NO₂” SCR reactions over Fe/zeolite catalyst », Appl. Catal. Gen., vol. 390, n° 1-2, p. 71-77, déc. 2010.
- [103] P. G. Blakeman et al., « The role of pore size on the thermal stability of zeolite supported Cu SCR catalysts », Catal. Today, vol. 231, p. 56-63, août 2014.
- [104] L. Ma, J. Li, Y. Cheng, C. K. Lambert, et L. Fu, « Propene Poisoning on Three Typical Fe-zeolites for SCR of NO_x with NH₃: From Mechanism Study to Coating Modified Architecture », Environ. Sci. Technol., vol. 46, n° 3, p. 1747-1754, févr. 2012.

- [105] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, et Z. Huang, « Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, n° 1-2, p. 395-414, mai 2014.
- [106] Y. Cheng, C. Lambert, D. H. Kim, J. H. Kwak, S. J. Cho, et C. H. F. Peden, « The different impacts of SO₂ and SO₃ on Cu/zeolite SCR catalysts », *Catal. Today*, vol. 151, n° 3-4, p. 266-270, juin 2010.
- [107] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzlmann, M. Lucas, et P. Claus, « High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts. Part II: Fe-zeolite catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, n° 1-2, p. 48-56, mars 2010.
- [108] A. Sultana, T. Nanba, M. Sasaki, M. Haneda, K. Suzuki, et H. Hamada, « Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over different copper exchanged zeolites in the presence of decane », *Catal. Today*, vol. 164, n° 1, p. 495-499, avr. 2011.
- [109] Q. Ye, L. Wang, et R. T. Yang, « Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5 », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 427-428, p. 24-34, juin 2012.
- [110] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. shundo, et N. Mizuno, « Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O₂ and SO₂ over copper ion-exchanged zeolites », *Shokubai (catalyst)*, p. 430-433, 1990.
- [111] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, et S. Kagawa, « Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 9, p. 3727-3730, mai 1991.
- [112] H. Yahiro et M. Iwamoto, « Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO_x reaction », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 222, n° 1, p. 163-181, 2001.
- [113] R. Brosius et J. A. Martens, « Reaction Mechanisms of Lean-Burn Hydrocarbon SCR over Zeolite Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 28, n° 1-4, p. 119-130, avr. 2004.
- [114] M. Iwamoto et H. Yahiro, « Novel catalytic decomposition and reduction of NO », *Catal. Today*, vol. 22, n° 1, p. 5-18, déc. 1994.
- [115] R. Gopalakrishnan, P. R. Stafford, J. E. Davidson, W. C. Hecker, et C. H. Bartholomew, « Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere over copper-exchanged zeolites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 2, n° 2-3, p. 165-182, juin 1993.
- [116] A. E. Palomares, C. Franch, et A. Corma, « Determining the characteristics of a Co-zeolite to be active for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons », *Catal. Today*, vol. 176, n° 1, p. 239-241, nov. 2011.
- [117] J. Szanyi et M. T. Paffett, « The Adsorption of NO and Reaction of NO with O₂ on H-, NaH-, CuH-, and Cu-ZSM-5: An in Situ FTIR Investigation », *J. Catal.*, vol. 164, n° 1, p. 232-245, nov. 1996.
- [118] J. N. Armor, « Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review », *Catal. Today*, vol. 26, n° 2, p. 147-158, 1995.
- [119] J. A. Martens et al., « NO_x Abatement in Exhaust from Lean-Burn Combustion Engines by Reduction of NO₂ over Silver-Containing Zeolite Catalysts », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, n° 13-14, p. 1901-1903, août 1998.

- [120] S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, et S. Kasahara, « Research on new DeNO_x catalysts for automotive engines », *Catal. Today*, vol. 22, n° 1, p. 127-146, déc. 1994.
- [121] F. Witzel, G. A. Sill, et W. K. Hall, « Reaction Studies of the Selective Reduction of NO by Various Hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 149, n° 1, p. 229-237, sept. 1994.
- [122] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, et M. Tabata, « Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane », *Appl. Catal.*, vol. 75, n° 1, p. L1-L8, août 1991.
- [123] R. Kourieh, L. Retailleau, S. Bennici, A. Giroir-Fendler, et A. Auroux, « Influence of the Acidic Properties of ZrO₂ Based Mixed Oxides Catalysts in the Selective Reduction of NO_x with n-Decane », *Catal. Lett.*, vol. 143, n° 1, p. 74-83, janv. 2013.
- [124] T. Miyadera, « Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 2, n° 2-3, p. 199-205, juin 1993.
- [125] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, et T. Hattori, « Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, n° 1-2, p. 151-162, février 2001.
- [126] N. A. Sadokhina et al., « Dependence of the catalytic activity of Ag/Al₂O₃ on the silver concentration in the selective reduction of NO_x with n-hexane in the presence of H₂ », *Kinet. Catal.*, vol. 53, n° 1, p. 107-116, févr. 2012.
- [127] A. Sultana, M. Haneda, T. Fujitani, et H. Hamada, « Influence of Al₂O₃ support on the activity of Ag/Al₂O₃ catalysts for SCR of NO with decane », *Catal. Lett.*, vol. 114, n° 1-2, p. 96-102, avr. 2007.
- [128] K. A. Bethke et H. H. Kung, « Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆ », *J. Catal.*, vol. 172, n° 1, p. 93-102, nov. 1997.
- [129] R. Burch, J. P. Breen, et F. C. Meunier, « 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.*, vol. 39, n° 4, p. 283-303, déc. 2002.
- [130] N. Bion, « Study by in situ FTIR spectroscopy of the SCR of NO_x by ethanol on Ag/Al₂O₃—Evidence of the role of isocyanate species », *J. Catal.*, avr. 2003.
- [131] F. C. Meunier, V. Zuzaniuk, J. P. Breen, M. Olsson, et J. R. H. Ross, « Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt- and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study », *Catal. Today*, vol. 59, n° 3, p. 287-304, 2000.
- [132] K. Shimizu, J. Shibata, et A. Satsuma, « Kinetic and in situ infrared studies on SCR of NO with propane by silver-alumina catalyst: Role of H₂ on O₂ activation and retardation of nitrate poisoning », *J. Catal.*, vol. 239, n° 2, p. 402-409, avr. 2006.
- [133] K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma, et T. Hattori, « Role of Acetate and Nitrates in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 25, p. 5240-5245, juin 1999.
- [134] Y. Yeom, M. Li, W. Sachtler, et E. Weitz, « A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on γ -alumina supported silver », *J. Catal.*, vol. 238, n° 1, p. 100-110, févr. 2006.

- [135] H. Deng, Y. Yu, et H. He, « Discerning the Role of Ag–O–Al Entities on Ag/ γ -Al₂O₃ Surface in NO_x Selective Reduction by Ethanol », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 6, p. 3132-3142, févr. 2015.
- [136] A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, et D. Duprez, « High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, p. 275-289, sept. 2012.
- [137] W. L. Johnson, G. B. Fisher, et T. J. Toops, « Mechanistic investigation of ethanol SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ », *Catal. Today*, vol. 184, n° 1, p. 166-177, avr. 2012.
- [138] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.-M. Trichard, et P. Da Costa, « On the Characterisation of Silver Species for SCR of NO_x with Ethanol », *Catal. Lett.*, vol. 128, n° 1-2, p. 25-30, mars 2009.
- [139] F. Can et al., « Role of the alumina surface properties on the ammonia production during the NO_x SCR with ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts », *Catal. Today*, vol. 164, n° 1, p. 474-479, avr. 2011.
- [140] P. Kyriienko, N. Popovych, S. Soloviev, S. Orlyk, et S. Dzwigaj, « Remarkable activity of Ag/Al₂O₃/cordierite catalysts in SCR of NO with ethanol and butanol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140-141, p. 691-699, août 2013.
- [141] S. Sumiya, M. Saito, H. He, Q.-C. Feng, N. Takezawa, et K. Yoshida, « Reduction of lean NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂O and SO₂ », *Catal. Lett.*, vol. 50, n° 1, p. 87-91, 1998.
- [142] Y. F. Tham, J.-Y. Chen, et R. W. Dibble, « Development of a detailed surface mechanism for the selective catalytic reduction of NO_x with ethanol on silver alumina catalyst », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 2, p. 2827-2833, 2009.
- [143] A. Flura, « Réduction sélective catalytique des NO_x par des composés oxygénés », Poitiers, 2011.
- [144] J. H. Lee, S. J. Schmiege, et S. H. Oh, « Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 342, n° 1-2, p. 78-86, juin 2008.
- [145] Z. Liu, J. Li, et A. S. M. Junaid, « Knowledge and know-how in improving the sulfur tolerance of deNO_x catalysts », *Catal. Today*, vol. 153, n° 3-4, p. 95-102, août 2010.
- [146] M. Tabata et al., « Reduction of NO_x in diesel exhaust with methanol over alumina catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 6, n° 2, p. 169-183, juill. 1995.
- [147] H. He, X. Zhang, Q. Wu, C. Zhang, et Y. Yu, « Review of Ag/Al₂O₃-Reductant System in the Selective Catalytic Reduction of NO_x », *Catal. Surv. Asia*, vol. 12, n° 1, p. 38-55, mars 2008.
- [148] A. Abe, N. Aoyama, S. Sumiya, N. Kakuta, et K. Yoshida, « Effect of SO₂ on NO_x reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst », *Catal. Lett.*, n° 51, p. 5-9, 1998.
- [149] K.-I. Shimizu, M. Tsuzuki, et A. Satsuma, « Effects of hydrogen and oxygenated hydrocarbons on the activity and SO₂-tolerance of Ag/Al₂O₃ for selective reduction of NO », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, n° 1-2, p. 80-84, févr. 2007.
- [150] S. Satokawa, « Enhancing the NO/C₃H₈/O₂ reaction by using H₂ over Ag/Al₂O₃ catalysts under lean-exhaust conditions », *Chem. Lett.*, vol. 29, n° 3, p. 294-295, 2000.
- [151] X. Zhang, H. He, et Z. Ma, « Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ », *Catal. Commun.*, vol. 8, n° 2, p. 187-192, févr. 2007.

- [152] Y. Yu, Y. Li, X. Zhang, H. Deng, H. He, et Y. Li, « Promotion Effect of H₂ on Ethanol Oxidation and NO_x Reduction with Ethanol over Ag/Al₂O₃ Catalyst », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 1, p. 481-488, janv. 2015.
- [153] M. Richter, « The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, n° 4, p. 261-274, août 2004.
- [154] S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, et T. Hattori, « Promotion effect of H₂ on the low temperature activity of the selective reduction of NO by light hydrocarbons over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, n° 2, p. 179-186, mai 2003.
- [155] M. Richter, R. Fricke, et R. Eckelt, « Unusual activity enhancement of NO conversion over Ag/Al₂O₃ by using a mixed NH₃/H₂ reductant under lean conditions », *Catal. Lett.*, vol. 94, n° 1-2, p. 115-118, 2004.
- [156] K. Shimizu et A. Satsuma, « Hydrogen assisted urea-SCR and NH₃-SCR with silver-alumina as highly active and SO₂-tolerant de-NO_x catalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 1-2, p. 202-205, nov. 2007.
- [157] M. Richter, « The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, n° 4, p. 261-274, août 2004.
- [158] R. Brosius, K. Arve, M. Groothaert, et J. Martens, « Adsorption chemistry of NO_x on Ag/Al₂O₃ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x using hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 231, n° 2, p. 344-353, avr. 2005.
- [159] N. A. Sadokhina, D. E. Doronkin, G. N. Baeva, S. Dahl, et A. Y. Stakheev, « Reactivity of Surface Nitrates in H₂-Assisted SCR of NO_x Over Ag/Al₂O₃ Catalyst », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 9-10, p. 737-744, juin 2013.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre se compose de trois parties. La première présente les différentes méthodes de préparation des catalyseurs étudiés, la seconde partie décrit les différentes techniques de caractérisation employées et la dernière traite des différents tests catalytiques réalisés (conditions opératoires).

II- 1. Préparation des catalyseurs

II- 1.1. Catalyseurs de type Ag/Al

L'alumine utilisée comme support est la GOD 215 (Axens). Elle est d'abord broyée puis tamisée, pour sélectionner une taille de grain comprise entre 0,1 et 0,25 mm. Le support est ensuite calciné sous air en four à moufle à 700°C pendant 4 h.

L'imprégnation de l'argent est réalisée par une méthode spécifique, inspirée de travaux antérieurs [1], [2]. Elle est réalisée dans l'éthanol plutôt que dans l'eau, ce qui permet une meilleure dispersion de l'argent et ainsi une meilleure activité de NO_x en EtOH-SCR. La quantité désirée de nitrate d'argent (AgNO_3 , Sigma Aldrich) est tout d'abord dissoute dans 30 ml de EtOH (Fluka, pureté > 99,8%). Le mélange est porté à 70°C sous agitation afin de dissoudre le sel métallique. Le point d'ébullition de l'éthanol étant proche de cette température (78°C), le bécher est recouvert d'un verre de montre. Après dissolution du sel métallique, l'alumine (entre 940 et 980 mg suivant la teneur massique en argent souhaitée) est ajoutée à la solution qui est ensuite mélangée pendant 30 min à 70°C. Dès les premiers instants après l'ajout, le support noircit, signe qu'il y a interaction entre le sel métallique et le support.

Le solide obtenu est ensuite filtré sur Büchner et lavé trois fois avec de l'éthanol (environ 10 ml). Après séchage du solide dans une étuve à 120°C pendant la nuit, le catalyseur obtenu est traité à 700°C pendant 4 h ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous un mélange d'air synthétique contenant 10% d'eau.

Trois catalyseurs de type argent supporté sur alumine (dénnotés Ag/Al dans la suite de ce manuscrit) ont ainsi été préparés avec des teneurs massiques en argent égales à 2, 4 et 6% massique.

II- 1.2. Catalyseurs bimétalliques de type 2%Ag-0,5%X/Al

Le matériau de type 2%Ag/Al a été dopé par 0,5% massique de cuivre, d'indium, d'or, de ruthénium ou de niobium, par co-imprégnation de l'argent et de l'ajout.

Lors de la dissolution du nitrate d'argent (31,5 mg de AgNO_3 pour un 1 gramme de catalyseur à 2% massique), le sel précurseur du dopant est également ajouté. Les précurseurs, répertoriés dans le Tableau II-1, ont été choisis pour leur solubilité dans l'éthanol. Par rapport à la méthode décrite dans la partie précédente, une différence concerne la récupération du solide après mélange 30 min à 70°C de la solution contenant les sels métalliques et l'alumine : une étape d'évaporation de l'éthanol sur banc de sable (70-75°C) a été choisie plutôt qu'une filtration sur Büchner, afin d'éviter toute perte de dopant. Le solide récupéré est ensuite séché puis calciné, comme décrit dans la partie II-1.1.

Les catalyseurs ainsi préparés sont notés Ag-X/Al ou X est l'élément ajouté.

Tableau II-1. Précurseurs des dopants métalliques ajoutés au 2%Ag/Al.

Dopant	Précurseur métallique
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Au	$\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ru	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Nb	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

II- 1.3. Catalyseurs de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$

La méthode de préparation des catalyseurs de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ est inspirée de travaux de thèse antérieurs [3]. Le support $\text{Ce}_{40}\text{-Zr}_{60}\text{O}_2$ (40% massique de CeO_2), fourni par Solvay, est d'abord vieilli à 700°C pendant 4 h (rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous un mélange d'air humide (10%vol d'eau).

Après dissolution du précurseur de tungstène (métatungstate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau ultrapure à 60°C , le support Ce-Zr est ajouté à la solution puis laissé sous agitation continue pendant 30 min à 60°C . Après évaporation de l'eau à 80°C sur banc de sable, le solide récupéré est ensuite séché à l'étuve pendant 12 h. Pour finir, le solide est calciné à 700°C ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous air humide (10% vol. d'eau) pendant 4 h.

Trois catalyseurs de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ ont été préparés, avec des teneurs massiques en WO_3 égales à 3, 6 et 9% massique.

II- 1.4. Catalyseur 1%Pt/Al₂O₃

En complément, un catalyseur modèle de type DOC (Catalyseur d'Oxydation Diesel) a été préparé par imprégnation en voie aqueuse. Pour un gramme de catalyseur, 590 mg de sel de diammine dinitritoplatinum(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$) à 1,7% massique sont dissous dans de l'eau ultrapure. 999 mg d'alumine (Puralox nGa-150) sont ensuite mélangés à la solution à 60°C pendant une heure. Après évaporation de l'eau sur banc de sable à 80°C puis séchage à l'étuve pendant 12 h à 120°C , le solide récupéré est calciné à 700°C pendant 4 h sous un mélange d'air humide (10%vol d'eau).

II- 2. Caractérisation des catalyseurs

Afin de caractériser les catalyseurs précédemment décrits, plusieurs techniques ont été employées. Certaines permettent d'apporter des informations sur les propriétés texturales du

matériau (physiorption d'azote, DRX, MET...), tandis que d'autres caractérisent les propriétés chimiques (H₂-RTP, adsorption de pyridine suivie par IR, UV-Vis).

II- 2.1. Porosité et surface spécifique mesurée par physiorption d'azote

La physiorption d'azote est une méthode qui consiste à absorber de l'azote à la surface du catalyseur afin d'accéder à plusieurs paramètres relatifs à la texture du matériau.

Dans un premier temps, l'échantillon est dégazé à 250°C pendant 2h sous vide primaire, afin d'éliminer les espèces adsorbées, essentiellement l'eau. Les mesures des isothermes d'adsorption d'azote sont ensuite réalisées à -196°C avec l'appareil Tristar 3000 de Micromeritics. Pour ce faire, des quantités connues de N₂ sont admises successivement dans le tube contenant le matériau. Après chaque ajout, une pression d'équilibre est mesurée. La quantité d'azote adsorbée est également calculée pour chaque pression d'équilibre, ce qui permet l'établissement d'une isotherme d'adsorption. Une isotherme de désorption est également réalisée, cette-fois-ci par diminution croissante de la pression relative de N₂ dans le tube.

A partir de ces isothermes, plusieurs paramètres texturaux peuvent être déterminés :

- la surface spécifique,
- le volume poreux,
- la taille de pore moyenne.

a) Détermination de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique, qui représente la surface totale rapportée à un gramme de matériau, est obtenue par une méthode mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 [4]. A partir de plusieurs hypothèses, dont la principale est l'adsorption de N₂ sous forme d'une monocouche, il en est déduit la surface BET selon la relation simplifiée suivante :

$$S_{BET} = \frac{V \times N_a \times \sigma}{V_m \times m} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique (en m².g⁻¹),

V : volume de N₂ adsorbé (en mL),

N_a : nombre d'Avogadro (6,023.10²³ molécules par mole),

σ : surface occupée par une molécule de N₂ (12,2.10⁻²⁰ m² par molécule),

V_m : volume molaire (en mL.mol⁻¹),

m : masse de l'échantillon analysé (en g).

Cette détermination est réalisée pour de faibles valeurs de pression relative (inférieures à 0,2).

b) Détermination du volume poreux

A une pression relative proche de 1, il est généralement admis que N₂ est adsorbé de manière à remplir entièrement la porosité du matériau sous forme liquide. Le volume poreux total du matériau (en cm³.g⁻¹) est déduit du volume de N₂ adsorbé dans ces conditions.

c) Détermination de la taille moyenne de pore (BJH)

Le calcul de la taille moyenne de pore est basé sur la méthode décrite par Barrett, Joyner et Halenda en 1951 [5]. Cette méthode repose en partie sur la théorie de condensation capillaire, établie par l'équation de Kelvin, en supposant des pores de forme cylindrique. Il est ainsi possible de relier le volume adsorbé d'azote, obtenu par la branche de désorption de l'isotherme, à un rayon moyen de pore.

II- 2.2. Structure par diffraction des rayons X

La structure des matériaux a également été examinée par diffraction des rayons X. Cette technique consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ connue. Le faisceau de rayons X, lorsqu'il rencontre un système cristallin, est renvoyé dans des directions spécifiques caractéristiques de la longueur d'onde du faisceau et du système cristallin (taille et orientation). Ces conditions de diffraction suivent la loi de Bragg, décrite par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (\text{II-2})$$

Avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire,

θ : angle de Bragg (en rad),

n : ordre de diffraction,

λ : longueur d'onde du faisceau incident (en Å).

La mesure des angles et des intensités des faisceaux X diffractés est réalisée à l'aide d'un détecteur de rayons X en mouvement autour de l'échantillon, ce qui permet l'établissement d'un diffractogramme, comme illustré dans la Figure II-1.

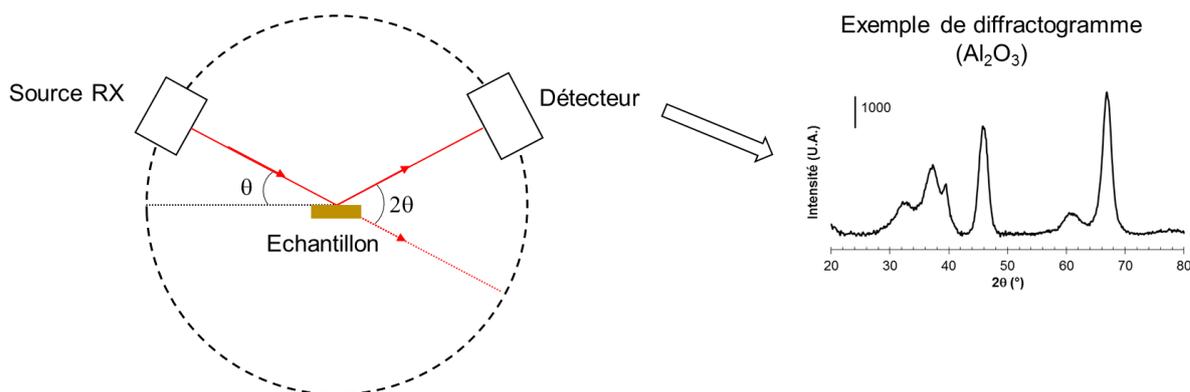


Figure II-1. Principe de fonctionnement d'une méthode d'analyse par diffraction des rayons X.

Cette technique permet principalement l'identification des différentes phases cristallines qui peuvent composer un échantillon. Cette identification se fait par comparaison avec des diffractogrammes de référence propres à chaque phase cristalline, répertoriés dans des bases de données internationales comme l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre Empyrean (PANalytical) utilisant une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'acquisition des données est réalisée pour des angles (en 2θ) compris entre 20 et 80° , avec un pas de $0,016^\circ$ et un temps d'acquisition de 120 secondes par pas.

II- 2.3. Imagerie par microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique à Transmission (TEM) couplée à la Spectrométrie d'Emission de rayons X (EDX) permet l'observation de la morphologie de catalyseurs à l'échelle du nanomètre et la détermination de la composition chimique dans une zone précise de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est illustré en Figure II-2. Lorsqu'un faisceau d'électrons, obtenu en chauffant un filament de LaB_6 , est envoyé sur la surface de l'échantillon, plusieurs phénomènes se produisent. Une partie des électrons traversent l'échantillon (transmission), certains sont absorbés, tandis que d'autres sont diffractés. Selon l'épaisseur, la nature chimique ou la densité de l'échantillon, une quantité plus ou moins importante d'électrons est absorbée, ce qui permet le contraste de l'image observée. Le faisceau transmis est ensuite focalisé par des lentilles magnétiques jusqu'au détecteur, afin d'obtenir une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons, qui est ensuite traitée informatiquement.

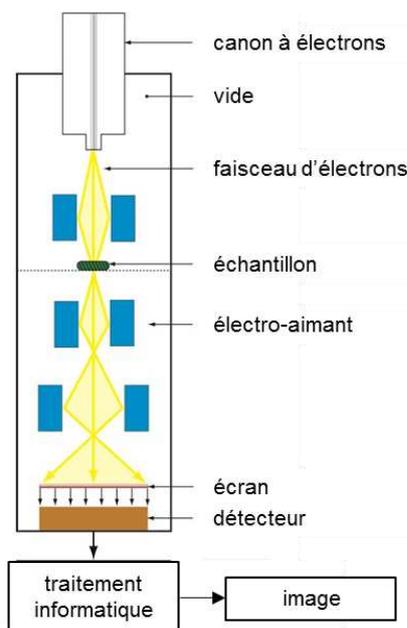


Figure II-2. Exemple de schéma d'un microscope électronique en transmission [6].

Des phénomènes secondaires surviennent également lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon : l'ionisation d'atomes de l'échantillon, avec pour conséquence l'émission de rayons X lors de leur désexcitation. L'énergie des photons X émis à la suite des interactions électrons-atomes dépend de la nature chimique de l'échantillon, ce qui permet une estimation, qualitative et semi-quantitative, de la composition chimique de la zone observée de l'échantillon. Cette technique, réalisée en complément du cliché de MET, est appelée EDX (spectrométrie d'émission de rayons X).

Le microscope utilisé est un JEOL 2100 opérant à 200 kV, avec une source d'électrons de type LaB₆ et équipé d'une caméra CCD Gatan. Le catalyseur est dispersé sur une grille de carbone après avoir été mis en suspension dans l'éthanol puis introduit dans le microscope.

II- 2.4. Réductibilité des espèces métalliques par H₂-RTP

La Réduction en Température Programmée (RTP) permet d'obtenir des informations sur la présence d'espèces réductibles dans le catalyseur en fonction de la température. Cette caractérisation est réalisée à l'aide d'un appareil Micromeritics Autochem 2920, équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD).

L'échantillon (entre 100 et 200 mg) est placé dans un réacteur en U entre deux couches de laine de quartz. L'échantillon est tout d'abord traité sous O₂ pur à 500°C pendant 60 min (rampe de 5°C.min⁻¹). Après refroidissement jusqu'à température ambiante, l'échantillon est purgé sous un flux d'argon pendant 45 min.

Pour les catalyseurs de type Ag/Al, l'étape de réduction est ensuite effectuée sous 1% H₂ dans l'argon jusqu'à 500°C, avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹. Pour la caractérisation des catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr, du fait de la réductibilité du support, l'étape de réduction est

réalisée jusqu' à 900°C. Pendant la montée en température, le TCD mesure le signal correspondant à l'hydrogène en sortie de réacteur, une consommation de H₂ indiquant un pic de réduction. Le signal du TCD étant sensible à l'eau, un piège (perchlorate de magnésium) est ajouté en sortie de réacteur.

La RTP par H₂ permet d'accéder à plusieurs informations :

- Le nombre d'espèces réductibles sur la gamme de température du test, chaque pic correspondant à une espèce différente (chimiquement ou du point de vue de son accessibilité),
- La température de réduction informe sur la stabilité des espèces, mais elle peut également indiquer une interaction avec une autre espèce (par un décalage de la température du pic),
- La quantité de H₂ consommée, obtenue par intégration du profil de RTP, est liée à la quantité d'espèces réductibles. Cette quantification peut aussi permettre une détermination du pourcentage de réductibilité de l'espèce en question, par rapport au nombre de moles total de cette dernière.

II- 2.5. Espèces argent par spectrophotométrie UV-Visible sur poudre

La spectroscopie UV-vis sur poudre est utilisée dans le cas des matériaux Ag/Al pour l'identification des différentes espèces argent (degré d'oxydation) présentes sur le matériau, par le nombre de bandes mais aussi par leur intensité.

L'appareil utilisé est un spectromètre Cary 5000 (Varian). Il est équipé d'une mante religieuse pour pouvoir travailler sur solides, l'analyse s'effectuant en réflexion diffuse. Pour les mesures de réflectance réalisées pour une longueur d'onde comprise entre 190 et 330 nm, une lampe au deutérium est utilisée. A partir de 330 nm et jusqu'à 800 nm, une lampe au tungstène prend le relais.

L'échantillon, préalablement broyé, est placé sur un porte-échantillon. La surface est ensuite aplanie, et le porte-échantillon est placé dans la mante religieuse. Le spectre étant obtenu par réflexion diffuse, la valeur mesurée pour chaque longueur d'onde est une valeur de réflectance. En appliquant le modèle de Kubelka-Monk, il est alors possible de déterminer une valeur proportionnelle à l'absorbance, ce qui permet l'obtention de spectres similaires à des spectres d'absorption [7].

II- 2.6. Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par infrarouge

La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour la caractérisation des propriétés acido-basiques de surface d'un échantillon via l'adsorption de molécules sondes. Pour mesurer l'acidité d'un matériau, cette technique consiste à suivre in situ l'adsorption puis la thermodésorption de molécules sondes basiques, afin d'accéder à la nature (acide de Lewis ou de Brønsted), à la quantité et à la force des sites acides.

La pyridine est une molécule sonde couramment utilisée pour cette caractérisation. Outre sa facilité d'emploi (liquide à température ambiante), elle permet la distinction entre les sites acides de Lewis et les sites de Brønsted. Cette base relativement forte ($pK_a = 5,2$), peut s'adsorber de plusieurs manières :

- elle se protone sur les sites acides de Brønsted (ion pyridinium PyH^+),
- elle se coordine aux sites acides de Lewis (PyL),
- elle peut former des liaisons hydrogène avec des groupements OH d'un solide, par interaction de type van der Waals (PyH),
- elle peut se physisorber sur le matériau.

La différenciation de ces différents modes d'adsorption peut être réalisée par analyse des modes de vibration du cycle de la pyridine (ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{19a} , ν_{19b}), la position des bandes variant en fonction du mode d'adsorption. Les attributions de bandes d'absorption sont présentées dans le Tableau II-2. Parmi ces bandes, celles associées au mode de vibration ν_{19b} sont utilisées pour l'identification et la quantification des sites acides PyL et PyH^+ (en gras) [8].

Tableau II-2. Attribution des bandes (en cm^{-1}) du cycle de la pyridine en fonction du mode d'adsorption avec la surface [9].

Mode de vibration	Physisorption	PyH	PyL	PyH ⁺
ν_{8a}	1580	1595	1620	1638
ν_{8b}	1572	1593	1577	1620
ν_{19a}	1482	1490	1490	1490
ν_{19b}	1439	1438	1455	1545

Le montage utilisé est composé de deux parties : un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nexus Thermo Nicolet) et un banc à vide relié à la cellule contenant le catalyseur. Ce montage est décrit plus précisément en Figure II-3.

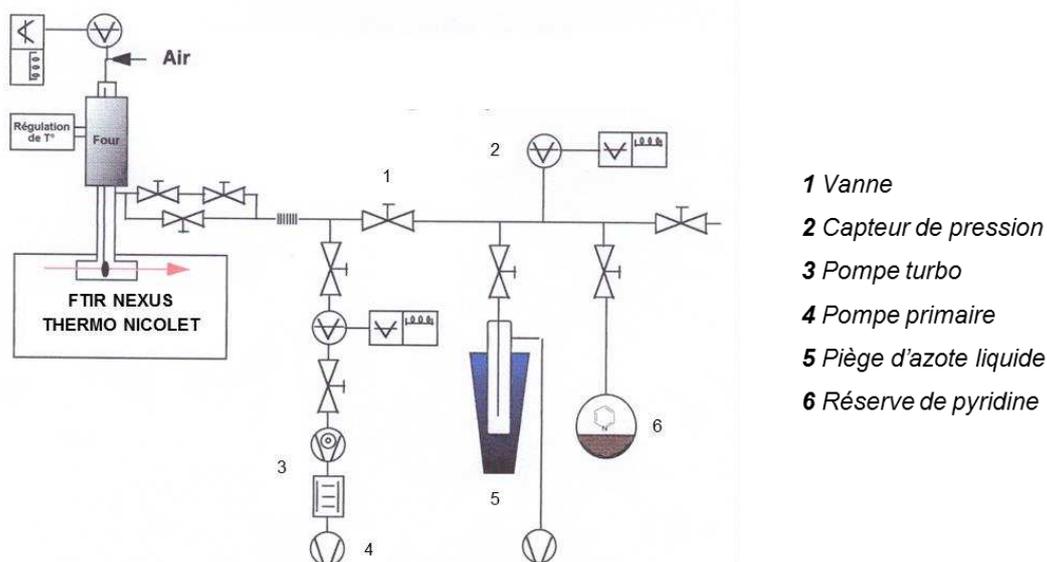


Figure II-3. Schéma du montage d'adsorption de pyridine suivie par IR.

Premièrement, une pastille du catalyseur d'environ 15-20 mg est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique (surface : 2 cm²). Après un prétraitement in situ sous vide secondaire à 450°C durant une nuit (pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar) afin d'éliminer les impuretés, la pastille est ensuite refroidie à température ambiante. L'adsorption de la pyridine est ensuite réalisée par ajout de 2 mbar de pression dans le bâti pendant 10 min. L'excédent de pyridine non adsorbée est évacué par la mise sous vide secondaire du banc. Il est à noter que la pyridine physisorbée est également évacuée par cette manipulation. La pastille est ensuite chauffée entre 150 et 450°C, avec un enregistrement de spectre par palier de 50°C. Les spectres infrarouges sont enregistrés dans la région comprise entre 1300 et 3900 cm⁻¹.

Exploitation des résultats

Les sites acides de Lewis PyL sont quantifiables par l'intégration de l'aire de la bande à 1455 cm⁻¹, tandis que les sites acides de Brønsted PyH⁺ le sont par l'intégration de la bande à 1545 cm⁻¹ (voir modes de vibration Tableau II-2). Les coefficients d'extinction des aires des deux bandes étant déterminé au préalable par un étalonnage en laboratoire (1,13 cm².μmol⁻¹ pour la bande des PyH⁺ et 1,28 cm².μmol⁻¹ pour la bande des PyL), il est alors possible de calculer la quantité de ces sites :

$$Q = \frac{A \times S}{\varepsilon \times m} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

Q : quantité de sites acides (en μmol.g⁻¹),

A : aire de la bande (en cm⁻¹),

S : surface de la pastille (2 cm²),

ε : coefficient d'extinction molaire (en cm.μmol⁻¹),

m : masse de la pastille (en g).

La force des sites acides peut quant à elle être estimée par l'évolution de la quantité de sites PyL ou PyH⁺ à mesure que la température d'enregistrement des spectres augmente. Plus un site acide est fort, plus la température de désorption de la pyridine sera élevée.

II- 3. Tests catalytiques

Deux montages expérimentaux ont été utilisés dans l'optique d'évaluer les propriétés catalytiques des différents catalyseurs. Un premier montage sous flux continu permet de recréer les conditions d'un gaz d'échappement Diesel et est donc consacré aux tests catalytiques « classiques ». Le second est dédié à l'étude de l'adsorption de molécules sondes ou de mélanges plus complexes, avec un suivi par spectroscopie infrarouge in situ des espèces présentes à la surface du matériau.

II- 3.1. Tests catalytiques sous flux continu

II- 3.1.1. Dispositif expérimental

Contrairement aux montages classiques de NH₃-SCR qui ne permettent d'évaluer les catalyseurs qu'avec de l'ammoniac gaz, le montage mis au point par M. Sénèque présente la particularité innovante de pouvoir aussi injecter une solution d'urée via une buse placée dans le réacteur [10]. Ce montage a notamment permis de montrer l'influence du catalyseur sur la décomposition de l'urée et donc l'activité catalytique [11], ainsi que la mise en évidence de nouveaux chemins réactionnels impliquant HNCO [12]. D'autres réducteurs sous forme liquide tels que les alcools peuvent également être injectés de cette manière. Ce montage est représenté dans la Figure II-4 ci-après.

Le lit catalytique est placé sur de la laine de quartz, dans un réacteur en quartz d'un diamètre interne de 9 mm. Deux fours permettent de chauffer le système : le premier est un petit four placé autour de la partie supérieure du réacteur. Ce four permet la chauffe de la buse à 200°C continuellement. Le second four permet de chauffer la partie du réacteur contenant le lit catalytique. Deux thermocouples sont placés dans chaque four, en contact avec le réacteur. Le premier thermocouple permet de mesurer la température de la buse tandis que le second permet de mesurer la température du lit catalytique. L'ensemble des lignes du montage est chauffé à l'aide de cordons chauffants, afin d'éviter tout problème de condensation.

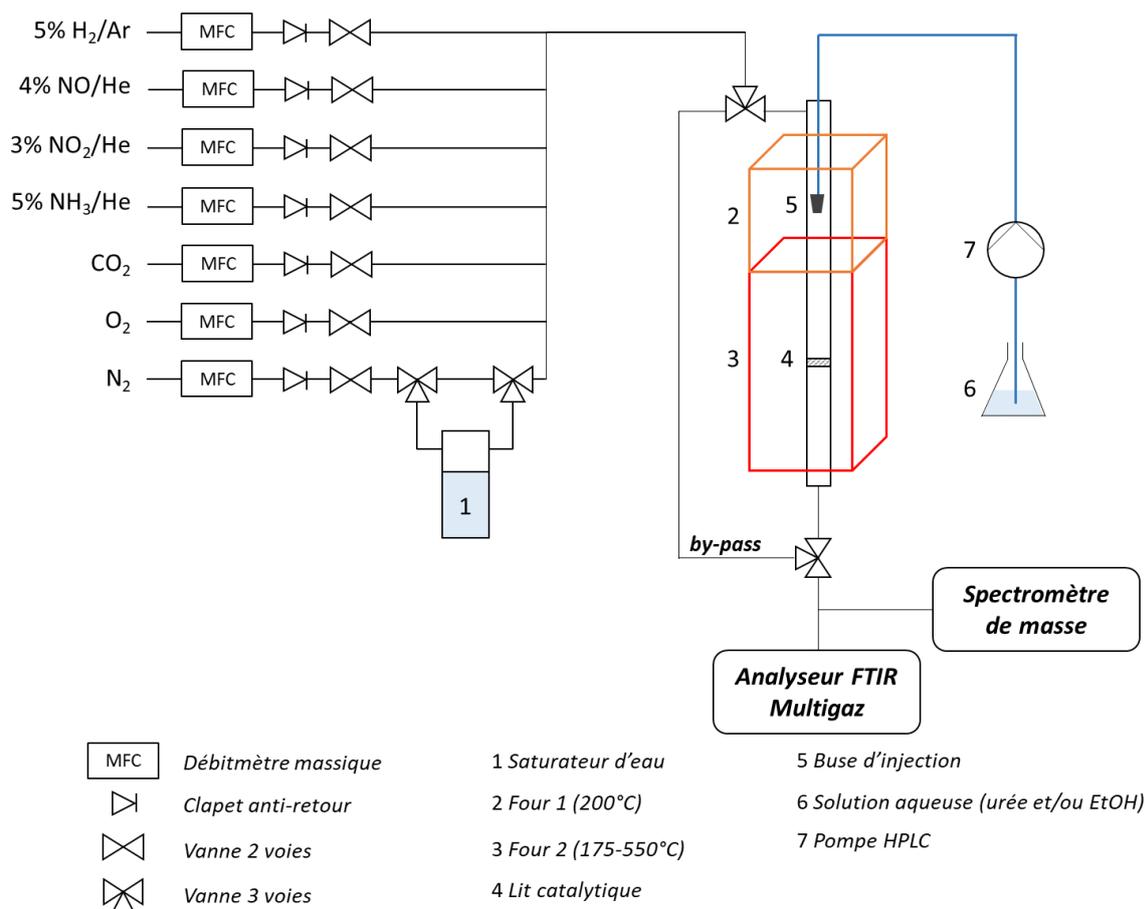


Figure II-4. Schéma du montage expérimental d'évaluation catalytique en SCR.

Des débitmètres massiques Bronkhorst permettent d'ajuster les concentrations de chaque gaz dans le mélange. N₂, O₂, CO₂, NO, NH₃, NO₂ et H₂ sont les gaz qu'il est possible de mélanger via ces débitmètres. Les gaz des fonds (O₂, CO₂ et N₂) sont purs, tandis que NO, NH₃, NO₂ et H₂ sont dilués (entre 3 et 5%) dans l'hélium ou l'argon. Comme illustré dans la Figure II-4, la ligne d'azote peut être ou non reliée à un saturateur d'eau. Lorsque cette voie est utilisée, le contrôle du pourcentage volumique d'eau dans le mélange se fait par variation de la température du saturateur d'eau (loi d'Antoine).

L'eau peut également être ajoutée via le système d'injection relié à la buse. Un spray est alors vaporisé sur le matériau. L'éthanol, l'acétaldéhyde et l'urée sont injectés via ce système, après dissolution ou mélange de ces composés avec l'eau. Un système de « by-pass » est utilisé pour contourner le réacteur et ainsi contrôler les concentrations de chaque constituant du mélange initial via le système analytique. Cependant, le circuit de by-pass ne permet pas d'avoir accès au mélange complet lorsqu'une solution est injectée via la buse. Des tests dits « à blanc » (sans catalyseur) sont alors nécessaires à l'étalonnage du système expérimental.

L'analyse des concentrations en réactifs et produits de réaction se fait par l'intermédiaire de deux systèmes analytiques. L'analyseur MKS MultiGas 2030 est un spectromètre infrarouge (FTIR) qui permet l'analyse en continu de nombreuses molécules, exceptés les molécules diatomiques. Il est entre autres possible de mesurer NO, NO₂, N₂O, H₂CO, NH₃, CH₃CH₂OH,

CH₃CHO, CH₃OH, CH₂O, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂ et H₂O. La concentration de chaque constituant est directement donnée par l'appareillage. Pour l'analyse de la plupart de ces composés, dont la totalité des produits azotés, le seuil de détection est proche de 0,5 ppm.

H₂, qui est une molécule diatomique, ne peut être analysé par IR. Dans le cas des tests avec H₂, un spectromètre de masse (OmniStar GSD 320 O, Pfeiffer Vacuum) est donc installé en sortie de réacteur. L'analyse porte sur l'intensité du signal recueilli à une masse (m/z) égale à 2. Un étalonnage a été réalisé au préalable pour déterminer la relation entre l'intensité du signal et la concentration en H₂, dans une gamme comprise entre 0 et 1500 ppm de dihydrogène. Le spectromètre de masse permet également de réaliser des scans sur plusieurs masses et ainsi vérifier la présence ou non de molécules non-identifiées par le spectromètre FTIR.

II- 3.1.2. Conditions opératoires

a) Tests réalisés

Ce montage permet l'évaluation de matériaux pour la réaction de SCR, en utilisant divers réducteurs (EtOH, Acétaldéhyde, NH₃, urée et H₂). Des tests d'oxydation ou de réduction spécifiques peuvent également être réalisés. Le Tableau II-3 regroupe les compositions des différents mélanges des tests catalytiques présentés dans ce manuscrit. Le débit gazeux total est de 333 mL.min⁻¹ (soit 20 L.h⁻¹).

Avant le test catalytique, un prétraitement sous mélange oxydant est réalisé à 550°C (5°C.min⁻¹) pendant 15 min, afin d'avoir un état de surface standardisé. Pour ce prétraitement, le mélange est composé de 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O, (obtenus via le saturateur) complétés par N₂. Après cette étape, la température du four 2 est abaissée à 500°C, première température du test catalytique. Les mesures sont ensuite effectuées par pallier, de 500 jusqu'à 175°C (les valeurs reportées dans le manuscrit sont obtenues après stabilisation des concentrations).

Des tests de désorption à température programmée (TPD) de NO₂, NH₃ et C₂H₅OH (seuls ou en co-adsorption) ont également été réalisés via ce montage expérimental. Les divers mélanges réalisés lors des étapes d'adsorption à 200°C sont décrits dans la partie IV-5.2, qui présente également les résultats de ces tests. Avant l'étape de désorption, une étape de purge sous un flux de N₂ est réalisée à 200°C. L'étape de désorption s'effectue finalement par une montée en température à 500°C sous N₂ (10°C.min⁻¹).

Tableau II-3. Composition du mélange réactionnel en fonction du test catalytique réalisé (débit total : 333 mL.min⁻¹)

Test catalytique / nom du test		NO _x [*] (ppm)	NH ₃ ^{**} (ppm)	C ₂ ^{***} (ppm)	H ₂ (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
SCR	NH ₃ -SCR	400	400						
	EtOH-SCR	400		1200					
		400		600					
	EtOH/NH ₃ -SCR	400	400	1200					
		400	400	600					
		400	0-750	1200					
	CH ₃ CHO-SCR	400		1200					
		400		600					
SCR assistée par H ₂	CH ₃ CHO/NH ₃ -SCR	400	400	1200					
		400	400	600					
Oxydation / Réduction	H ₂ /NH ₃ -SCR	400	400		0-1500	10	10	8	Compl.
	EtOH/NH ₃		400	1200					
	EtOH			1200					
	NH ₃		400						
	CH ₃ CHO/NH ₃		400	1200					
			400	600					
	NO/NO ₂	400							
	H ₂ /NH ₃		400		400				
H ₂ /NO	400			400					

* condition standard-SCR : 400 ppm NO

condition fast-SCR : 200 ppm NO + 200 ppm NO₂

condition NO₂ only-SCR : 400 ppm de NO₂.

** L'ammoniac peut être remplacé par l'urée. Pour les tests d'urée-SCR, ce sont 200 ppm d'urée qui sont ajoutés au mélange, de sorte à obtenir potentiellement 400 ppm de NH₃.

*** C₂ correspond à l'éthanol ou bien l'acétaldéhyde suivant le test.

b) Solutions injectées via la buse

La spécificité de ce montage est de pouvoir injecter une solution aqueuse au-dessus du lit catalytique, via une buse (The Lee Company, ouverture de 50 µm) reliée à une pompe HPLC (Jasco, PU-2085) (Figure II-4). Dans ce cas, les 8% d'eau désirés dans le mélange réactionnel sont obtenus via ce dispositif, avec un débit de 22 µL par minute. Le temps de résidence entre la buse et le lit catalytique a été estimé à 5,2 secondes. Ce temps a été fixé pour permettre, lors des tests d'urée-SCR, la décomposition totale de l'urée avant le contact avec le catalyseur (hydrolyse complète de HNCO) [11].

Les solutions aqueuses d'éthanol, d'acétaldéhyde ou d'urée sont obtenues par dissolution ou mélange dans 250 mL d'eau. Les concentrations effectives pour obtenir les mélanges gazeux désirés sont rapportées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4. Compositions des différents mélanges préparés en phase aqueuse et injectés via le système pompe HPLC – buse.

Composé(s) injecté(s) via la buse	Teneur en mélange gazeux (ppm)	Concentration dans l'eau (mol.L ⁻¹)
Ethanol	600	4,01.10 ⁻¹
	1200	8,02.10 ⁻¹
Acétaldéhyde	600	4,01.10 ⁻¹
	1200	8,02.10 ⁻¹
Urée	200 (éq. 400 ppm NH ₃)	1,33.10 ⁻¹
Ethanol/Urée	1200/200	8,02.10 ⁻¹ /1,33.10 ⁻¹

 c) Systemes catalytiques étudiés

Plusieurs matériaux et configurations de lits catalytiques ont également été évalués dans ces travaux, comme décrit dans le Tableau II-5. Les principaux tests sont effectués avec 100 mg de catalyseur mélangés à 100 mg de SiC, tous deux tamisés entre 100 µm et 250 µm, pour un débit total de 333 mL.min⁻¹ (200 L.h⁻¹.g_{cata}⁻¹). Ceci équivaut à une VVH proche de 130 000 h⁻¹ pour les catalyseurs Ag/Al et une VVH proche de 230 000 h⁻¹ pour les catalyseurs WO₃/Ce-Zr, au regard de la densité des deux types de matériaux. Des tests avec 200 mg de catalyseur ou avec un double-lit composé de 2% Ag/Al (100 mg) + 6% WO₃/Ce-Zr (100mg) ont également été réalisés pour un même débit total à 333 mL.min⁻¹ (soit 100 L.h⁻¹.g_{cata}⁻¹).

Tableau II-5. Compositions, débit volumique par masse de catalyseurs et VVH des différents lits catalytiques évalués en SCR.

Lit catalytique	Débit vol. par masse de cata. (L.h ⁻¹ .g _{cata} ⁻¹)	VVH* (h ⁻¹)
100 mg Ag/Al + 100 mg SiC	200	130 000
100 mg WO ₃ /Ce-Zr + 100 mg SiC	200	230 000
200 mg Ag/Al	100	65 000
200 mg WO ₃ /Ce-Zr	100	115 000
100 mg 2% Ag/Al + 100 mg 6% WO ₃ /Ce-Zr	100	80 000

* SiC non pris en compte dans le calcul de la VVH (inactif)

II- 3.1.3. Analyse des résultats

A partir des concentrations de NO et NO₂ mesurées par FTIR, la valeur de conversion en NO_x (NO + NO₂) est calculée selon :

$$X_{NO_x} (\%) = \frac{(NO + NO_2)_{introduits} - (NO + NO_2)_{détectés}}{(NO + NO_2)_{introduits}} \times 100 \quad (II-4)$$

Il est à noter que N₂O n'est pas pris en compte par ce calcul. Sa concentration n'a jamais dépassée 15 ppm durant ce travail.

La conversion des autres réactifs (éthanol, ammoniac, dihydrogène ...) est également calculée selon la formule générale ci-dessous :

$$X_{réactif} (\%) = \frac{Qté\ réactif\ introduite - Qté\ réactif\ détectée}{Qté\ réactif\ introduite} \times 100 \quad (II-5)$$

Le rapport NO₂/NO_x est un autre paramètre à prendre en compte pour l'évaluation du catalyseur. Il est calculé comme suit :

$$\frac{NO_2}{NO_x} = \frac{NO_2}{(NO + NO_2)} \quad (II-6)$$

La quantité de N₂ formée par réduction des NO_x peut également être déterminée indirectement, par la prise en compte dans le bilan d'azote des produits secondaires que sont l'ammoniac et N₂O formés en plus des NO_x restants :

$$N_2 (ppm) = \frac{(NO + NO_2)_{introduits} - (NO + NO_2 + NH_3 + 2 \times N_2O)_{détectés}}{2} \quad (II-7)$$

Dans le cas de l'urée, HNCO peut également être détecté. Cependant, dans ce manuscrit, il n'a été détecté qu'à hauteur de 2-3 ppm au maximum et n'est donc pas incorporé au bilan d'azote.

II- 3.2. Etude de l'adsorption de mélanges complexes suivie par infrarouge in situ

Une étude de l'adsorption de mélanges simples et complexes (contenant EtOH, O₂, NO et NH₃) a été réalisée par analyse infrarouge in situ sur une pastille de 2%Ag/Al, ce qui permet d'examiner les différentes interactions possibles à la surface du matériau.

II- 3.2.1. Description du dispositif expérimental

Le montage, composé de trois parties (le spectromètre FTIR, un banc à vide et une cellule infrarouge), est proche de celui utilisé pour la caractérisation de l'acidité par chimisorption de pyridine (cf. Figure II-3 partie II-2.6). Cependant, la cellule utilisée est spécialement conçue pour l'enregistrement de spectres à des températures allant jusqu'à 450°C.

a) Le bâti

Le bâti sous vide est principalement constitué de pièces en verre, pour éviter au maximum l'adsorption de molécules sur les parois. Il permet l'élaboration des mélanges souhaités et le contrôle de la pression de chaque constituant mélangé. Deux pompes, l'une permettant le vide primaire (10^{-3} hPa) et l'autre (pompe turbo) un vide secondaire (10^{-7} hPa dans le bâti) sont reliées au bâti. A ce bâti sont également connectées deux lignes de gaz reliées à une série de débitmètres massiques (Brooks Instrument), permettant l'ajout de NO, NH₃ et O₂. Il est à noter que NO et O₂ sont purs tandis que l'ammoniac provient d'un mélange à 25% NH₃ dans He. Dans ce cas, un piège à l'azote liquide est utilisé qui permet le piégeage de NH₃. Une fois l'hélium évacué du bâti, le deware contenant l'azote liquide est retiré, ce qui permet la libération de l'ammoniac purifié. L'éthanol est quant à lui ajouté via la connexion à un ballon en verre contenant l'alcool sous forme liquide.

b) La cellule

La cellule infrarouge permet l'analyse de l'adsorption des différentes molécules envisagées sur une pastille de catalyseur, en transmission. Cette cellule a été conçue et réalisée dans notre laboratoire, dans le but de pouvoir caractériser pour une même température la phase adsorbée et les espèces gazeuses (de T_{amb} jusqu'à 450°C). Pour cela, un système permet d'élever la pastille hors du faisceau IR. Une illustration de cette cellule est présentée dans la Figure II-5 ci-dessous.

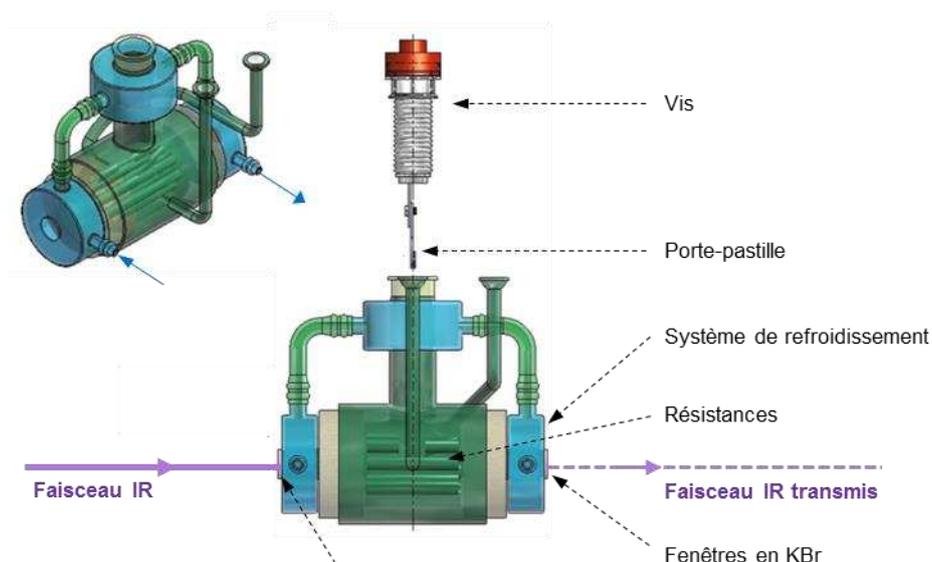


Figure II-5. Schéma de la cellule infrarouge.

La vis est reliée à un porte-pastille qui peut être baissé ou relevé : lorsque le porte-pastille est relevé, le faisceau IR ne traverse pas l'échantillon, ce qui permet d'enregistrer le background ou

bien les spectres de la phase gaz. Lorsque le porte-pastille est abaissé, le catalyseur est sur le chemin du faisceau IR, ce qui permet l'enregistrement des spectres des molécules adsorbées à sa surface. Dans les deux positions, la pastille demeure dans le four, afin d'éviter tout phénomène de désorption.

Les fenêtres en bromure de potassium (KBr) sont collées au socle de la cellule par une colle UV. Une série de résistances entoure le bas de la cellule et le porte-échantillon, permettant de chauffer le catalyseur jusqu'à 450°C au maximum. Un puit thermométrique proche de la pastille permet le positionnement d'un thermocouple au plus près du catalyseur.

Afin d'éviter un décollement des fenêtres dû à une température élevée, et par conséquent l'apparition de micro-fuites, un système de refroidissement par circulation d'eau froide est mis en place (en bleu). Il entoure les fenêtres ainsi que la partie haute de la cellule, afin de garder une température proche de l'ambiante à ces endroits sensibles.

c) Le spectromètre IR

L'enregistrement de spectres IR est réalisé par un spectromètre FTIR Nicolet 6700 équipé d'un photodétecteur MCT (tellurure de mercure-cadmium) et d'un séparateur de faisceau en KBr. Pour chaque spectre (obtenu par analyse en transmission), 64 scans sont réalisés, avec une résolution de 4 cm⁻¹.

II- 3.2.2. Conditions opératoires

Le catalyseur (environ 20 mg) est préalablement pressé pour obtenir une pastille la plus fine possible, de surface égale à 2 cm². Une fois la pastille installée dans la cellule IR, un prétraitement sous vide est réalisé à 400°C (montée à 5°C.min⁻¹) afin d'obtenir un état de surface standardisé. Il est à noter que lors de la montée en température, un vide primaire est d'abord réalisé. Après avoir atteint 100°C, la cellule est soumise à un vide secondaire (5.10⁻⁵ hPa de pression moyenne cellule + bâti).

Après le prétraitement, la température est abaissée à 200°C. A cette température, un premier spectre de référence est enregistré sous vide secondaire (5.10⁻⁵ hPa). En parallèle, le mélange gazeux souhaité est préparé dans le bâti. Trois mélanges gazeux différents ont été préparés : (EtOH-O₂), (NO-O₂) et NH₃. Les mélanges (EtOH-O₂), (NO-O₂) sont réalisés de sorte que le rapport entre la pression de C₂H₅OH ou NO et celle de O₂ soit égal à 5, soit 10 hPa pour 50 hPa de O₂. Des combinaisons de ces différents mélanges ont également été réalisées : (EtOH-O₂) + NH₃, (NO-O₂) + NH₃ et (EtOH-O₂) + (NO-O₂) + NH₃. Dans cette optique, les mélanges sont ajoutés de manière successive à 200°C, avec la mise sous vide secondaire du bâti et de la cellule entre chaque changement de mélange.

Les spectres enregistrés sont soustraits au spectre de référence puis normalisés (à une pastille de 20 mg, soit 10 mg.cm⁻²), dans le but de souligner et identifier les différentes espèces adsorbées lors du contact avec les différents mélanges gazeux cités ci-dessus.

- [1] T. Sato, S. Goto, Q. Tang, et S. Yin, « DeNO_x activity of Ag/γ-Al₂O₃ nanocomposites prepared via the solvothermal route », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 7, p. 2247-2253, avr. 2008.
- [2] A. Flura, « Réduction sélective catalytique des NO_x par des composés oxygénés », Poitiers, 2011.
- [3] S. Berland, Préparation, caractérisation et activité de matériaux pour la réduction des NO_x par l'ammoniac ; *Association au catalyseur de stockage-réduction*. Poitiers, 2011.
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309–319, 1938.
- [5] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373–380, 1951.
- [6] « MET (Microscope Electronique à Transmission) | Votre espace STL ». [En ligne]. Disponible sur: <http://sites.crdp-aquitaine.fr/stl/lexique/met-microscope-electronique-a-transmission/>. [Consulté le: 03-juill-2017].
- [7] E. Péré, H. Cardy, O. Cairon, M. Simon, et S. Lacombe, « Quantitative assessment of organic compounds adsorbed on silica gel by FTIR and UV–VIS spectroscopies: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy », *Vib. Spectrosc.*, vol. 25, n° 2, p. 163-175, mai 2001.
- [8] E. Parry, « An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity », *J. Catal.*, vol. 2, n° 5, p. 371-379, oct. 1963.
- [9] P. O. Scokart, F. D. Declerck, R. E. Sempels, et P. G. Rouxhet, « Evolution of the acidic properties of silica—alumina gels as a function of chemical composition: infrared approach », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, p. 359–371, 1977.
- [10] M. Seneque, F. Can, D. Duprez, et X. Courtois, « Use of μ-Scale Synthetic Gas Bench for Direct Comparison of Urea-SCR and NH₃-SCR Reactions over an Oxide Based Powdered Catalyst », *Catalysts*, vol. 5, n° 3, p. 1535-1553, sept. 2015.
- [11] M. Seneque, X. Courtois, F. Can, et D. Duprez, « Direct Comparison of Urea-SCR and NH₃-SCR Activities Over Acidic Oxide and Exchanged Zeolite Prototype Powdered Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 59, n° 10-12, p. 938-944, juill. 2016.
- [12] M. Seneque, F. Can, D. Duprez, et X. Courtois, « NO_x Selective Catalytic Reduction (NO_x-SCR) by Urea: Evidence of the Reactivity of HNCO, Including a Specific Reaction Pathway for NO_x Reduction Involving NO + NO₂ », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 7, p. 4064-4067, juill. 2016.

Chapitre III : Etudes préliminaires

III- 1. Introduction

Cette première partie a pour objectif la description précise des mécanismes propres à chaque réducteur (NH_3 et EtOH) utilisés dans la réduction sélective catalytique (SCR) des NO_x . Les résultats de tests de SCR sont ainsi agrémentés d'un état de l'art détaillant les différentes réactions mises en jeu. Ce chapitre est donc divisé en deux parties, en fonction du réducteur. Le but est également de comparer les avantages et les inconvénients de chaque système, et de mettre en évidence les verrous à l'obtention d'une meilleure activité catalytique globale, essentiellement à basse température ($T < 250^\circ\text{C}$).

Premièrement, la réaction de NH_3 -SCR a été étudiée sur des catalyseurs de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$. Dans ce cadre, trois teneurs en WO_3 ont été étudiées pour comprendre l'impact de l'acidité du matériau sur l'efficacité de NO_x . Il est aussi montré que le rapport NO_2/NO_x est un paramètre clé de l'activité de NO_x en NH_3 -SCR. Un bilan s'appuyant à la fois sur des données bibliographiques et des résultats obtenus sur $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$, clôt cette première partie.

La réaction de EtOH -SCR a quant à elle été étudiée sur des matériaux de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Une première étude concerne la mesure de l'activité d'un catalyseur classique de EtOH -SCR (2% Ag/Al) et la sélectivité de la réaction, notamment les sous-produits carbonés. Trois teneurs de 2, 4 et 6% massique d'argent ont également été comparées. Pour finir, un bilan pose le mécanisme simplifié de formation de N_2 .

Une troisième et dernière partie est consacrée à la comparaison des deux systèmes. Bien que les catalyseurs utilisés en NH_3 -SCR et EtOH -SCR soient différents, des similitudes sont présentées dans les mécanismes pour l'obtention de N_2 . Ces dernières permettent d'introduire la suite des travaux, avec pour principal objectif l'amélioration de l'activité de NO_x aux plus basses températures.

III- 2. NH₃-SCR sur catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr

III- 2.1. Introduction

De nombreuses formulations catalytiques ont été reportées pour la réaction de NH₃-SCR. Deux principales familles de catalyseurs sont distinguées : les oxydes et les zéolithes. Les catalyseurs de type V₂O₅/TiO₂ ont longtemps été les catalyseurs de référence et les plus commercialisés [1], [2]. D'abord utilisés sur des applications fixes, ils ont ensuite été introduits pour une application mobile. Le dopage de ces catalyseurs par WO₃ a permis d'atteindre une meilleure efficacité [3], [4]. Cependant, la sublimation de V₂O₅ est possible, avec comme conséquence son relargage dans l'environnement [5], [6]. L'utilisation du vanadium, qui est maintenant considéré comme un CMR, n'est donc plus souhaitée, bien que ce soit l'un des moins chers sur le marché (en comparaison des catalyseurs supportés sur zéolithes) [7]. De plus, l'exposition de ce catalyseur aux hautes températures peut également entraîner une perte accrue de l'activité, notamment due à une baisse significative de la surface [5], [8]. Dans ce contexte, d'autres catalyseurs sont étudiés, afin de remplacer les catalyseurs au vanadium. De nombreux travaux plus ou moins récents s'accordent sur l'utilisation de zéolithes imprégnées de métaux de transition comme le fer ou le cuivre [9]–[13]. Ces matériaux ont l'avantage d'être très actifs, les catalyseurs contenant du fer étant généralement actifs aux plus hautes températures (présence de NO₂ nécessaire à T < 300°C) tandis que ceux contenant du cuivre le sont à plus basse (dès 200°C) [7], [14]. Toutefois, ces matériaux sont très sensibles au rapport NO₂/NO_x (principalement les matériaux contenant du fer) et à l'empoisonnement aux HC.

D'autres oxydes ont également été proposés, comme des matériaux contenant du manganèse, supporté sur Al₂O₃ ou TiO₂ qui sont en général efficaces à basse température [15], [16]. Les supports mixtes de type CeO₂-ZrO₂, ZrO₂-TiO₂ sont aussi considérés comme efficaces en NH₃-SCR [17]. Li et al. ont par exemple montré une conversion totale des NO_x entre 300 et 500°C pour un catalyseur WO₃/Ce-Zr [18]. Ce type de matériau a fait l'objet d'une thèse au sein de notre laboratoire [19]. Sébastien Berland a en effet caractérisé leurs fonctions et en a principalement déduit que leur efficacité provenait d'un compromis entre des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices. La meilleure formulation a été atteinte avec un catalyseur supporté sur une cérine-zircone (Ce-Zr) contenant 40% en masse de CeO₂ (9% WO₃/Ce₄₀-Zr₆₀), avec notamment 50% de conversion atteints autour de 200°C dans des conditions sévères où seul NO est injecté en entrée du catalyseur [20].

Notre choix a été de poursuivre sur la base de ces travaux. Bien que non commercialisés, l'activité et la stabilité de ces catalyseurs les rendent intéressants et compatibles avec une application réelle.

III- 2.2. Caractérisations des catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr

Le support de type Ce-Zr et trois matériaux contenant 3, 6, et 9% de WO₃ (préparation : partie II- 1.3) ont été caractérisés par plusieurs techniques, afin d'avoir une idée plus précise de la structure et de la réactivité de ces matériaux.

III- 2.2.1. Caractérisations structurales

Le Tableau III-1 regroupe les résultats obtenus en physisorption de N₂. Cette analyse permet une caractérisation précise de la surface d'un matériau, par le calcul de la surface (BET) mais aussi par la mesure du volume poreux. Les résultats montrent que l'ajout de tungstène conduit à une baisse importante de la surface BET. A titre indicatif, l'ajout de 3% de WO₃, suivi du vieillissement du catalyseur à 700°C, entraîne une chute d'environ 25% de la surface spécifique. Parallèlement, le volume poreux passe de 0,32 cm³.g⁻¹ à 0,25 cm³.g⁻¹. Cependant, le pourcentage de WO₃ ne semble pas avoir une influence significative sur ces grandeurs, l'ajout de 6 ou 9% de WO₃ n'entraînant pas de différences notables. Ceci implique que le tungstène se dépose en bouchant une partie de la porosité du support.

Tableau III-1. Caractéristiques structurales obtenues par physisorption de N₂ sur Ce-Zr ainsi que sur les matériaux de type WO₃/Ce-Zr.

Catalyseur	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	Largeur de pore moy. (Å)
Ce-Zr	73	0,32	175
3% WO ₃ /Ce-Zr	54	0,25	184
6% WO ₃ /Ce-Zr	52	0,26	197
9% WO ₃ /Ce-Zr	53	0,24	180

Il semblerait également que l'ajout de WO₃ provoque une légère augmentation de la largeur moyenne des pores. Sur les trois matériaux contenant du WO₃, le 6% WO₃/Ce-Zr se dégage des autres avec une largeur de pore légèrement plus grande (à 19,7 nm).

En complément des résultats de physisorption de N₂, une analyse par DRX a été réalisée sur les trois matériaux contenant du WO₃, afin de constater ou non une influence du tungstène sur la cristallinité des matériaux. Dans la Figure III-1 sont reportés les diffractogrammes propres à chaque catalyseur. Aucune différence n'est identifiée, même avec 9% de WO₃. Le tungstène n'est donc pas inséré dans la structure du support (pas de déplacement des principaux pics de diffraction du support). L'absence de pics de diffraction relatifs au tungstène semble indiquer que WO₃ est soit fortement dispersé sur le support, soit présent sous forme d'espèces amorphes, comme déduit par Berland [19].

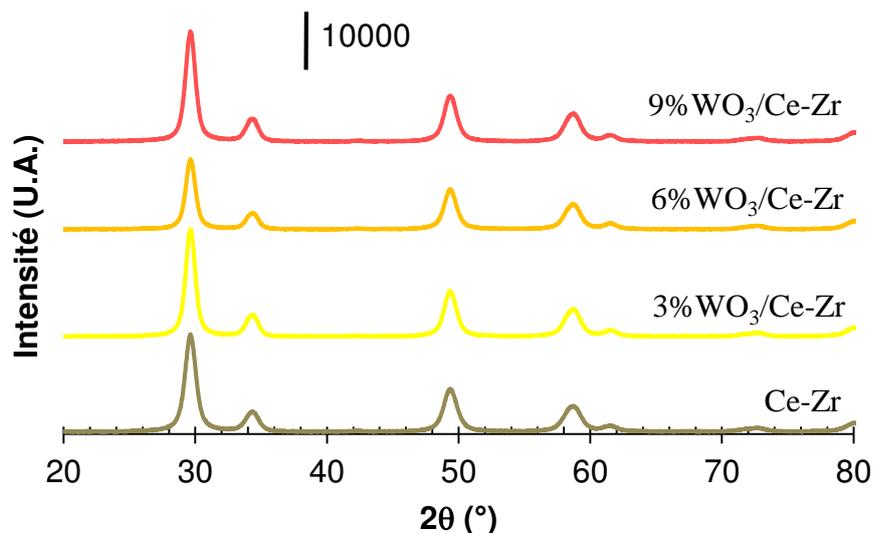


Figure III-1. Diffractogrammes des catalyseurs de type Ce-Zr et WO₃/Ce-Zr.

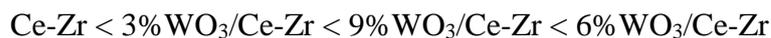
Ces résultats indiquent donc que la structure du support est peu affectée par l'ajout de WO₃. Par la suite, une étude des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des catalyseurs a été réalisée.

III- 2.2.2. Caractérisations physico-chimiques

a) Acidité

L'acidité des matériaux a été évaluée par adsorption de pyridine suivie par IR. Cette analyse permet la quantification et la distinction entre les sites acides de Lewis (PyL) et les sites acides de Brønsted (PyH⁺). Pour les matériaux testés, y compris le support, aucune acidité de Brønsted n'est constatée. Dans la Figure III-2 ne sont donc présentées que les valeurs d'acidité de Lewis en fonction de la température.

Le support se caractérise par une acidité de Lewis faible (20 μmol.g⁻¹ à 150°C) qui diminue progressivement avec la température. L'ajout de 3% de WO₃ apporte alors une acidité supplémentaire (environ 47 μmol.g⁻¹ à 150°C soit plus du double). L'acidité des catalyseurs contenant 6 et 9% de WO₃ est plus élevée, avec respectivement 73 et 69 μmol.g⁻¹ de site PyL respectivement. On peut donc établir un classement des catalyseurs en fonction de leur acidité à 150°C :



Cette tendance se confirme pour toutes les températures où la quantité de sites acides a été mesurée, excepté à 250 et 450°C où l'échantillon 9%WO₃/Ce-Zr apparaît légèrement plus acide que 6%WO₃/Ce-Zr. Cependant, vu le faible écart entre les valeurs (27 et 25 μmol.g⁻¹ à 250°C pour le 9 et le 6%WO₃/Ce-Zr respectivement), ceci peut provenir d'une incertitude sur la mesure d'adsorption de pyridine qui n'affecte en rien la tendance dégagée précédemment.

Finalement, bien que l'ajout progressif de WO_3 entraîne une augmentation de l'acidité de Lewis, il semble donc qu'il y ait un seuil pour lequel l'ajout de WO_3 ne modifie plus cette propriété, voire la diminue légèrement.

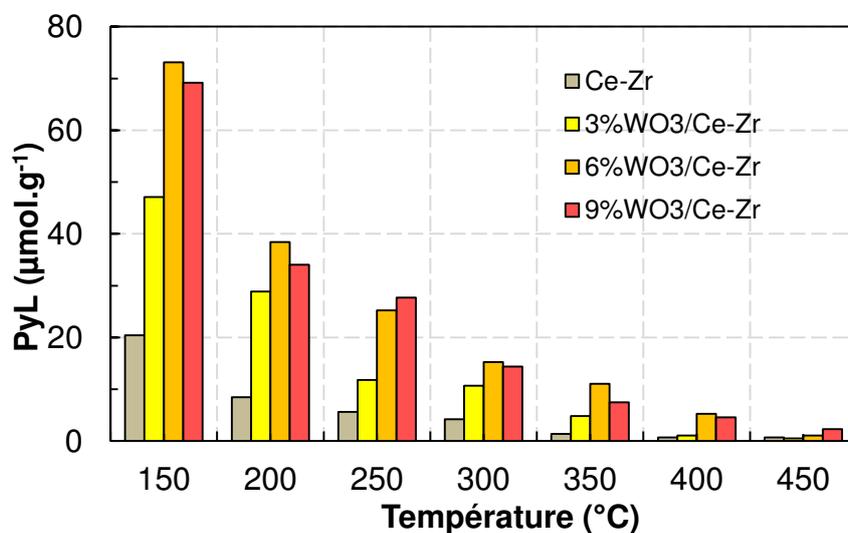


Figure III-2. Comparaison du nombre de sites acides de Lewis (PyL) en fonction de la température de désorption de la pyridine sur catalyseurs de type Ce-Zr et $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$.

b) Réductibilité

La réductibilité des matériaux a été évaluée par H_2 -RTP. La Figure III-3 présente les profils RTP obtenus par réduction des catalyseurs par 1% H_2 avec une rampe de température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour le support seul, une quantité importante de H_2 est consommée. Deux pics sont distingués, et attribués tous deux à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} . Le premier pic (épaulement) correspond à la réduction d'une partie des espèces Ce^{4+} présentes à la surface du catalyseur [21]–[23]. Ces espèces, liées à un seul oxygène, conduisent à la formation de Ce_2O_3 après réduction. Ce pic épaulé un pic plus conséquent dont le maximum est atteint à 600°C , qui correspond à la réduction des espèces Ce^{4+} de couches plus profondes, en allant vers le cœur du matériau [24], [25]. Selon la littérature, cette cérine de cœur n'est réduite en partie qu'en présence de zirconium, ce dernier permettant un transport de l'oxygène du cœur vers la surface et améliorant ainsi la réductibilité globale du matériau [26]. Cependant, la zircone (in situ) n'est pas réduite sur la gamme de température choisie et ne présente donc pas de pic de réduction, en conformité avec la littérature [27]. Toutefois dans certains cas, il est possible que ZrO_2 présente des pics correspondant à la réduction de groupements hydroxyyles pontés [25].

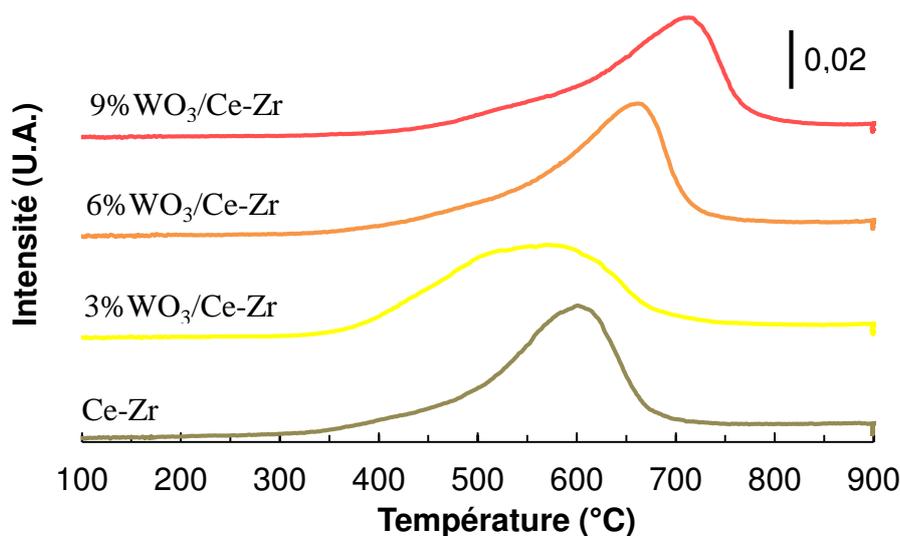


Figure III-3. Profils RTP-H₂ de Ce-Zr et des catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr

Pour les catalyseurs contenant 6 et 9% WO₃, l'ajout de WO₃ entraîne un décalage des pics de réduction vers des températures plus élevées (Tableau III-2), en accord avec la littérature [19]. L'allure générale du profil de réduction du support ne semble pas être impactée par l'ajout de WO₃, ni la consommation totale d'hydrogène. Aucun pic de réduction de WO₃ n'est mis en évidence, la réduction de WO₃ en WO₂ se produisant à $T > 1000$ °C sur alumine [28], [29]. Il apparaît que plus le pourcentage de WO₃ est élevé, plus le décalage vers les hautes températures est important. Le WO₃ semble donc ralentir la réductibilité du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ sans l'empêcher. Cependant, le catalyseur 3% WO₃/Ce-Zr ne s'inscrit pas dans la même tendance. En effet, bien que la quantité de H₂ consommé soit la même que celle obtenue avec le support, il apparaît que le pic de réduction du Ce⁴⁺ de « surface » soit bien plus important, au détriment de la réduction des couches plus profondes. La teneur de 3% WO₃ n'entraîne pas l'effet inhibiteur sur la réductibilité comme vu avec 6 et 9%. Une quantité importante de WO₃ pouvant entraîner la formation d'une monocouche en surface du matériau, notre hypothèse est que cette monocouche est formée dès 6% de WO₃ sur le support Ce-Zr étudié, ce qui entraîne le décalage de réduction. Pour Li et al., cette monocouche est atteinte avec environ 10% de WO₃ pour une surface de 94 m².g⁻¹ [18]. Ceci conforte notre hypothèse d'obtention d'une monocouche avec 6% de WO₃ pour une surface proche de 50 m².g⁻¹ dans notre cas. La présence de seulement 3% de WO₃ ne permettrait donc pas le recouvrement total du support, ce qui n'empêche pas l'accessibilité à la réduction des espèces Ce⁴⁺. Il est à noter qu'avec une consommation de H₂ comprise entre 770 et 802 μmol.g⁻¹ pour l'ensemble des matériaux, le pourcentage total d'espèces Ce⁴⁺ réductibles est proche de 17-18%. Ce faible pourcentage indique que le cérium de cœur n'est que peu atteint et réduit par H₂ à $T < 900$ °C.

Tableau III-2. Températures des pics de réduction et H₂ consommé en RTP-H₂ sur Ce-Zr et catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr.

Catalyseur	Températures réduction (°C)		H ₂ consommé (μmol.g ⁻¹)
	Ce ⁴⁺ surface	Ce ⁴⁺ cœur	
Ce-Zr	510	601	795
3% WO ₃ /Ce-Zr	520	599	802
6% WO ₃ /Ce-Zr	583	672	785
9% WO ₃ /Ce-Zr	638	728	770

En conclusion, l'ajout de WO₃ n'entraîne pas de modification structurale du support Ce-Zr mais bouche une partie de la porosité de ce dernier. WO₃ apporte un caractère acide de Lewis tandis que le support, par l'intermédiaire du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺, apporte une oxydo-réductibilité au catalyseur. Celle-ci apparaît favorisée par la faible teneur en WO₃ (3%) et inhibée pour les teneurs de 6 et 9%.

III- 2.3. Activité des trois matériaux de type WO₃/Ce-Zr en NH₃-SCR

Les Figures III-4A et B ci-après présentent pour chaque catalyseur les résultats des tests de NH₃-SCR en présence de NO uniquement. Rappelons que cette condition, dite de standard-SCR, est la moins favorable à la réduction des NO_x par l'ammoniac. Les Figures III-4A et 4B présentent respectivement les conversions des NO_x et de NH₃ en fonction de la température du catalyseur. Il est à noter que N₂O ne figure pas parmi les résultats car il est très peu formé, excepté à 500°C dans le cas du 3% WO₃/Ce-Zr (26 ppm). En comparaison, la valeur de concentration en N₂O est inférieure à 7 ppm à 500°C pour les matériaux contenant 6 et 9% de WO₃.

Le catalyseur contenant 3% de WO₃ est nettement moins actif en conversion de NO que les deux autres, sur toute la gamme de température étudiée. Les solides 6% WO₃/Ce-Zr et 9% WO₃/Ce-Zr ont des comportements proches avec cependant quelques différences : 6% WO₃ est le plus actif à basse température avec par exemple 80% de conversion à 250°C contre 68% pour le 9% WO₃. Entre 300 et 400°C, les catalyseurs affichent tous deux une conversion des NO_x élevée comprise entre 90 et 95%. Par contre, le 6% WO₃ perd légèrement en efficacité après 400°C en comparaison du 9% WO₃.

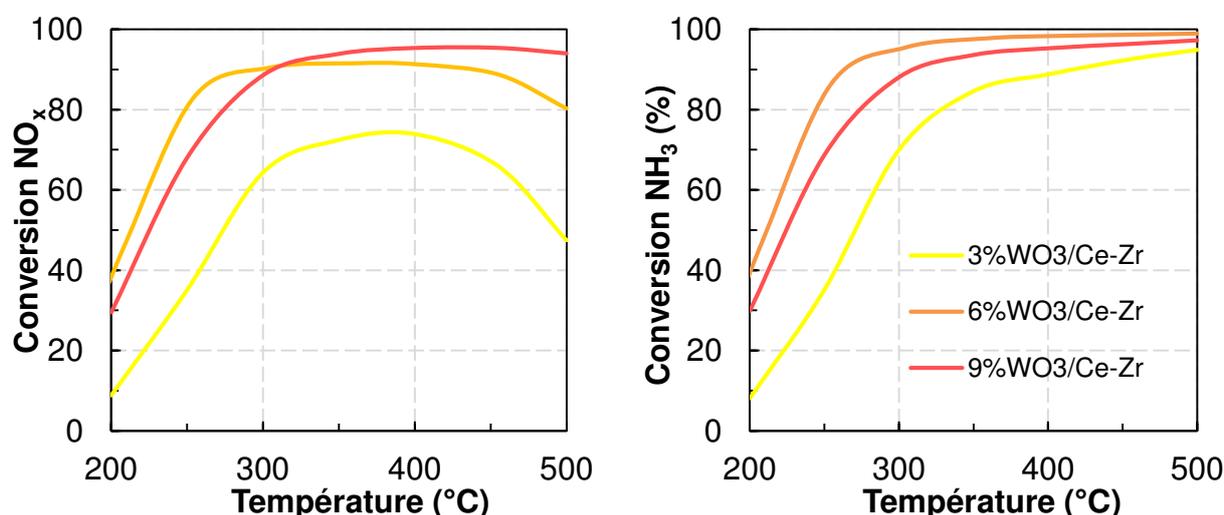
Dans la Figure III-4B, une tendance est clairement dégagée : le 6% WO₃ permet une meilleure conversion de NH₃ sur toute la gamme de température. Il est alors possible de classer les catalyseurs en fonction de leur efficacité à convertir NH₃ :



Ce classement est corrélé au classement effectué dans la partie III-2.2.2 de ce chapitre (acidité des matériaux). En conclusion, plus le matériau est acide (de type Lewis), plus la conversion d'ammoniac est élevée. Cela est parfaitement normal étant donné le caractère basique de l'ammoniac. Le matériau le plus acide présente plus d'affinités vis-à-vis de l'ammoniac. Un plus grand nombre de sites permet une adsorption plus importante de l'ammoniac, facilitant ainsi

sa conversion. Cette caractéristique montre l'importance des propriétés acido-basiques pour la réaction de NH_3 -SCR, d'où l'efficacité du 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$.

Entre 200 et 300°C, le ratio entre l'ammoniac et le NO consommés, noté α , est proche de 1 pour tous les catalyseurs, ce qui implique donc qu'un équivalent de NH_3 permet de réduire un équivalent de NO. Après 400°C, une légère baisse d'activité de NO_x est constatée pour les catalyseurs contenant 3 et 6% de WO_3 alors que la conversion de NH_3 est totale. Le ratio entre l'ammoniac et NO consommés n'est donc plus égal à 1 pour le 3% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ et le 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ mais à 2 et 1,25 respectivement. Ce résultat est expliqué par l'oxydation de NH_3 par O_2 , entraînant un manque de réducteur pour la conversion des NO_x . Les réactions mis en jeu sont décrites dans la partie III-2.5.2 ci-après. Le catalyseur contenant 6% de WO_3 étant le plus performant pour l'activation de NH_3 à basse température, il est aussi le plus actif en oxydation de NH_3 , ce qui explique qu'il soit moins efficace en conversion des NO_x à haute température que le catalyseur contenant 9% de WO_3 (car plus de compétition avec l'oxydation de NH_3).



Figures III-4. Conversions des NO_x (A) et NH_3 (B) en fonction de la température, sur trois matériaux de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ en condition de NH_3 -SCR avec 400 ppm de NO.

Pour conclure, le 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ est donc le catalyseur le plus actif. Li et al. expliquent qu'un optimum d'activité est observé lorsque qu'une monocouche complète de WO_3 est déposée en surface du support Ce-Zr [18]. Dans leur cas, avec une surface spécifique proche de 100 m^2 , 10% de WO_3 sont nécessaires pour l'atteindre. Ils expliquent également qu'une quantité de WO_3 supérieure à celle nécessaire pour remplir la monocouche mène à une agglomération de WO_3 et indirectement à une perte d'acidité. Dans notre cas, cet effet est également observé, avec une acidité du 9% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ inférieure à celle du 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$. Avec une teneur de 6% de WO_3 sur un support de 73 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (52 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après imprégnation), cet échantillon doit présenter un recouvrement en tungstène proche de la monocouche. Ce catalyseur a été retenu pour la suite de cette étude, notamment pour la comparaison de l'activité en fonction du rapport NO_2/NO_x entrant.

III- 2.4. Effet du rapport NO_2/NO_x entrant sur la conversion des NO_x (6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$)

Avant d'étudier l'effet du rapport NO_2/NO_x sur l'activité en NH_3 -SCR, un premier test d'oxydation de NO a été réalisé et a permis de montrer que le catalyseur 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ est capable d'oxyder une partie de NO en NO_2 . Cette oxydation démarre à 350°C et atteint son maximum à 500°C ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,15$). Cependant, aucune trace de NO_2 n'a été détectée lors de la réaction de standard-SCR (Figure III-4), signe d'une probable réactivité élevée entre NO_2 (avec NO) et NH_3 sur ce matériau.

Dans la Figure III-5, la conversion des NO_x du catalyseur 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ est présentée en fonction du rapport NO_2/NO_x entrant, soit en condition dite de « standard-SCR » ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$), soit de « fast-SCR » ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$). Il est à noter que la concentration du produit secondaire N_2O (cf. Annexe A.III-1) est également faible en condition de Fast-SCR (inférieure à 10 ppm sur la gamme complète de température). Pour des températures comprises entre 175 à 350°C , la conversion des NO_x obtenue est considérablement plus élevée en présence de NO_2 introduit plutôt qu'avec NO seulement. Dès 200°C , le palier des 90% de conversion est atteint en condition de Fast-SCR. Ce palier n'est atteint qu'entre 250 et 300°C en condition de Standard-SCR. De 350 à 500°C , les profils obtenus sont ensuite similaires, avec des conversions comprises entre 80 et 100%.

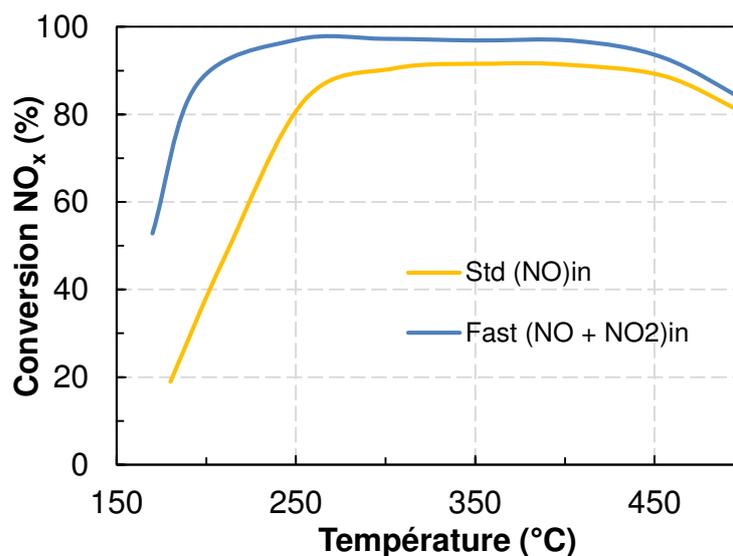


Figure III-5. Effet du rapport NO_2/NO_x entrant sur la conversion des NO_x , sur le catalyseur 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$.

Un effet très net du rapport NO_2/NO_x entrant est donc constaté. Cet écart très élevé est expliqué par une plus forte réactivité en présence de NO_2 . Le paragraphe suivant aborde le rôle du rapport NO_2/NO_x d'un point de vue mécanistique.

III- 2.5. Mécanismes de réaction

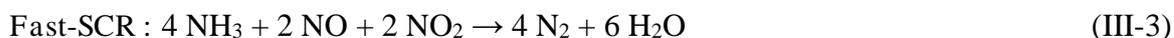
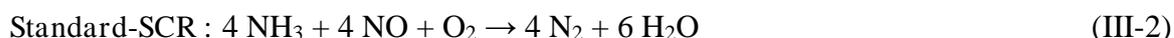
III- 2.5.1. Mécanismes d'obtention de N₂

Bien que peu de composés entrent en jeu, la réactivité des NO_x et de l'ammoniac est complexe. En plus des réactions permettant l'obtention de N₂, des réactions secondaires ont lieu.

La première étape du mécanisme correspond à l'adsorption de l'ammoniac à la surface du matériau [7], [30]. Les résultats présentés dans la partie précédente (partie III-2.3) ont d'ailleurs prouvé que c'est un paramètre clé pour une bonne activité de NO_x. En effet, le matériau le plus acide, et donc le plus à même d'adsorber l'ammoniac, est également le plus actif des trois matériaux en NH₃-SCR. Les matériaux testés dans cette partie ne présentent que de l'acidité de Lewis. Or les matériaux de type zéolitique et V₂O₅/TiO₂ contiennent principalement un caractère acide de Brønsted [31]–[34]. Il semble donc que l'ammoniac peut être activé à la fois par coordination avec un site de Lewis, mais aussi par adsorption sous forme d'ion ammonium sur un site de Brønsted de type -OH [30], [35].

Il est généralement admis que NH₃ adsorbé réagit ensuite avec les NO_x en phase gaz, via un mécanisme de type Eley Rideal [36], [37]. Cependant, certains auteurs proposent également qu'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood entre NH₃ et les NO_x adsorbés puisse également se produire [33], [38], [39]. Là encore, l'adsorption de NO et son implication dans le type de mécanisme semble dépendre du type de matériau utilisé. Pour les matériaux de type V₂O₅/TiO₂, V₂O₅/Al₂O₃, V₂O₅-MoO₃/TiO₂ ou encore V₂O₅-WO₃/TiO₂, l'adsorption de NO semble négligeable, suggérant un mécanisme de type Eley Rideal [30]. Au contraire, pour d'autres matériaux, tels que CuO/Al₂O₃ [40], CuO/TiO₂ [41], MnO_x/Al₂O₃ [42] ou encore Fe-ZSM-5 [35], l'adsorption de NO est importante. NO est couramment adsorbé sous forme d'espèces anioniques de type nitrite NO₂⁻, nitrate NO₃⁻, nitroxyle NO⁻ ou encore hyponitrite N₂O₂²⁻ [30].

D'autres paramètres comme le rapport (NO₂/NO_x)_{entrant}, ainsi que le rapport entre la quantité de NH₃ et la quantité de NO_x noté α, influent également sur le type de réaction pouvant conduire à N₂ :



Lorsque NO est présent dans le milieu en présence de O₂, la réaction de standard-SCR (III-2) est favorisée par rapport à la réaction de Slow-SCR (III-1) (NO₂/NO_x = 0). Dans ce cas, le rapport α est égal à 1. Lorsque NO₂ est également présent (NO₂/NO_x = 0,5), la réaction de Fast-SCR (III-3) peut avoir lieu. NO₂ joue un rôle très important et notamment à basse température, comme montré précédemment dans la Figure III-5. En effet, la réaction de Fast-SCR est nettement plus favorable que la réaction de standard-SCR à basse température (T < 250°C), ce qui implique une meilleure activité. Quelle que soit la réaction Fast ou standard-SCR, un équivalent de NH₃ est consommé pour un équivalent de NO_x.

Si la quantité de NO₂ est supérieure à NO, le risque est de favoriser la réaction de NO₂-SCR pour des températures supérieures à 275°C [43]. Cette réaction n'est pas désirée puisqu'elle est plus lente que les réactions de standard et de Fast-SCR. D'autre part, cette réaction engendre une surconsommation de réducteur, avec un rapport α égal à 1,33. Un ordre de vitesse entre les différentes réactions a été établi comme suit [44] :

$$\text{NO}_2\text{-SCR} < \text{standard-SCR} < \text{Fast-SCR}$$

Pour des températures inférieures à 275°C, un excès de NO₂ peut entraîner la formation de nitrate d'ammonium et de N₂ :



Une étude de Nova et al. a montré qu'une réactivité entre NH₄NO₃ et NO pouvait ensuite avoir lieu comme suit [43]:



NH₄NO₃ est avancé comme étant un intermédiaire du mécanisme de Fast-SCR, qui paraît donc plus compliqué que la simple équation avancée plus haut. En effet, l'addition des équations (III-5) et (III-6) permet d'obtenir l'équation propre à la Fast-SCR. La Figure III-6 ci-dessous présente un schéma réactionnel proposé par Ciardelli et al. pour expliquer la réactivité en présence de NO₂ sur un catalyseur commercial contenant V₂O₅ :

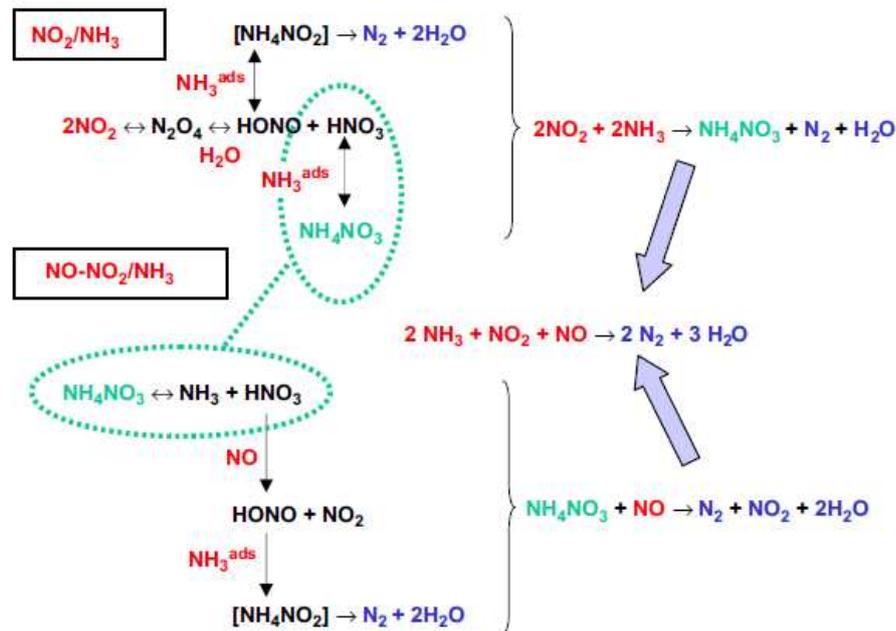
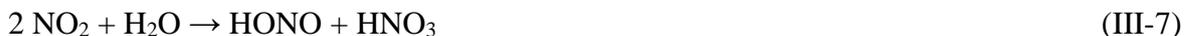


Figure III-6. Mécanisme d'obtention de N₂ pour un mélange NO₂/NH₃ et un mélange NO-NO₂/NH₃ selon [45].

NO₂ peut se dimériser et conduire à la formation de N₂O₄, qui se chimisorbe ensuite sur le matériau et conduit à la formation d'espèces adsorbées HONO et HNO₃ - NO₂⁻ et NO₃⁻ en surface - en présence d'eau, comme le montre l'équation ci-dessous :



Si NO est présent dans le milieu, il réduit alors les nitrates en nitrites :



En condition de Standard-SCR, la première étape du chemin réactionnel correspond également à la formation d'espèces de type nitrite/HONO. Dans le cas des matériaux de type Fe-ZSM-5, Ruggeri et al. ont en effet expliqué la chimisorption de NO par réaction avec des hydroxyles liés aux sites ferriques, selon l'équation (III-9) [35].



L'ammoniac présent réagit finalement avec les nitrites présents à la surface du matériau pour conduire à la formation de nitrite d'ammonium :



Cette espèce, très instable, se décompose finalement en N_2 et H_2O dès 60°C [46] :



Cette réaction est donc l'étape finale conduisant à N_2 en présence de NO et NO_2 . Bien qu'il y ait de nombreuses différences entre les catalyseurs de type oxyde et les zéolithes (notamment le type d'acidité), ce mécanisme semble admis pour tous les matériaux. C'est notamment le cas des catalyseurs de type BaNa-Y et Fe-HZSM-5 [46], [47].

III- 2.5.2. Réactions secondaires

a) Formation de N_2O

En plus des réactions conduisant à la réduction des NO_x en N_2 , d'autres réactions, indésirables, peuvent survenir. C'est le cas des réactions dites de SCO de l'ammoniac (« Selective Catalytic Oxidation ») qui conduisent entre autres à la formation de N_2O (Equation (12)).



Une trop grande quantité de NO_2 peut également engendrer la formation de N_2O , par réaction avec NH_3 à des températures élevées ($T > 350^\circ\text{C}$) :



Dans ce cas, de la même manière qu'avec le mécanisme de Fast-SCR, ces trois réactions relèvent d'une réalité beaucoup plus complexe, notamment via la formation d'intermédiaires de type NH_4NO_3 ou $(\text{NH}_4^+)_2\text{NO}_2$. Pour Grossale et al., il est possible qu'une partie de NH_4NO_3 formé en condition de Fast-SCR puisse se décomposer en N_2O et H_2O [11]:



C'est aussi ce que soutient Yang et al., qui précise que ce mécanisme est de type Langmuir-Hinshelwood [48]. Cependant, ces derniers affirment également la coexistence d'un mécanisme de type Eley-Rideal où l'ammoniac adsorbé (NH_x) réagit avec NO en phase gaz.

Un mécanisme impliquant NO peut donc également être invoqué :



Dans le cas des supports de type zéolithe, la décomposition de l'espèce $(\text{NH}_4^+)_2\text{NO}_2$, connu pour être un intermédiaire de la réaction de SCR sur zéolites [46], peut être impliquée dans la formation de N_2O par réaction avec NO_2 [49].

Sur les trois matériaux de type $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ étudiés dans ce manuscrit, une très faible quantité de N_2O est produite. La concentration maximum mesurée est égale à 6 ppm (à 500°C) en condition de Standard-SCR. Ces 5 ppm sont à lier avec les équations (III-12) et (III-16) (NH_3 seul et $\text{NH}_3 + \text{NO}$). Pour le solide 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$, seulement 9 ppm de N_2O sont constatés lorsque le rapport NO_2/NO_x entrant est égal à 0,5. Cette augmentation, bien que très limitée, est probablement due aux réactions entre NH_3 et NO_2 (équations (III-13) et (III-14)).

b) Surconsommation de NH_3

Dans la Figure III-4A il a été constaté une légère baisse de la conversion des NO_x pour des températures supérieures à 400°C . Par contre, dans la Figure III-4B, la conversion de NH_3 est généralement totale à $T > 400^\circ\text{C}$. Ceci peut être expliqué par l'oxydation de l'ammoniac en N_2 ou en NO . Les équations (III-17) et (III-18) illustrent ces réactions qui sont regroupées sous le terme de SCO de l'ammoniac :



Ces deux réactions sont problématiques pour deux raisons :

- L'ammoniac consommé par ces réactions induit un déficit en réducteur nécessaire pour les réactions de SCR ;
- Dans le cas de l'équation (III-18), l'ammoniac entraîne la formation de NO et de ce fait augmente la concentration de NO_x en sortie, au lieu de servir à les éliminer. C'est notamment le cas du catalyseur 3% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ qui voit sa conversion des NO_x fortement diminuée après 400°C alors que la conversion de NH_3 est presque totale (Figure III-4B).

III- 3. EtOH-SCR

III- 3.1. Introduction

La réactivité en EtOH-SCR est plus complexe qu'en NH₃-SCR, de par le nombre de composés impliqués. Un enchainement de plusieurs réactions se produit, aussi bien en phase gaz qu'au sein du matériau, afin d'aboutir à la formation de N₂. Par exemple, l'éthanol se décompose en plusieurs sous-produits carbonés dont l'acétaldéhyde, qui intervient dans la suite du mécanisme pour conduire à la réduction des NO_x, via la formation d'un intermédiaire clé : le nitrométhane [50].

En EtOH-SCR, les catalyseurs usuels sont constitués d'argent déposé sur alumine. De nombreux autres systèmes ont été étudiés sans toutefois obtenir des résultats concrètement supérieurs aux catalyseurs de type Ag/Al [51]–[55]. Pour ces systèmes, le support n'a pas qu'un rôle d'ancrage pour la phase active Ag mais il est le lieu d'une partie du mécanisme. Dans des travaux réalisés précédemment au laboratoire, Aurélien Flura a testé plusieurs supports aussi bien acides que basiques (CeO₂-ZrO₂, Al₂O₃-La₂O₃, Zn-Al₂O₃), sans pouvoir obtenir des activités significativement supérieures à celles du catalyseur Ag/Al [56]. Sa conclusion principale est que le caractère amphotère de l'alumine est déterminant car il permet d'éviter l'empoisonnement des sites actifs. L'argent se révèle également indispensable pour une bonne activité. La littérature s'accorde pour conclure que les catalyseurs contenant 2% massique d'argent pour environ 100-150 m².g⁻¹ de support Al₂O₃ sont les catalyseurs les plus efficaces [57]–[60].

L'étude suivante rapporte les résultats de tests catalytiques obtenus sur un catalyseur 2%Ag/Al. Une comparaison en fonction de la teneur en argent est ensuite réalisée avec des catalyseurs contenant 4 et 6% d'argent.

III- 3.2. Caractérisations des catalyseurs de type Ag/Al

Comme précédemment pour les échantillons WO₃/Ce-Zr, le support alumine et trois matériaux contenant 2, 4, et 6% d'argent ont été caractérisés par plusieurs techniques, afin d'avoir une idée plus précise de la structure et de la réactivité de ces matériaux.

III- 3.2.1. Caractérisations structurales

a) Adsorption/désorption d'azote

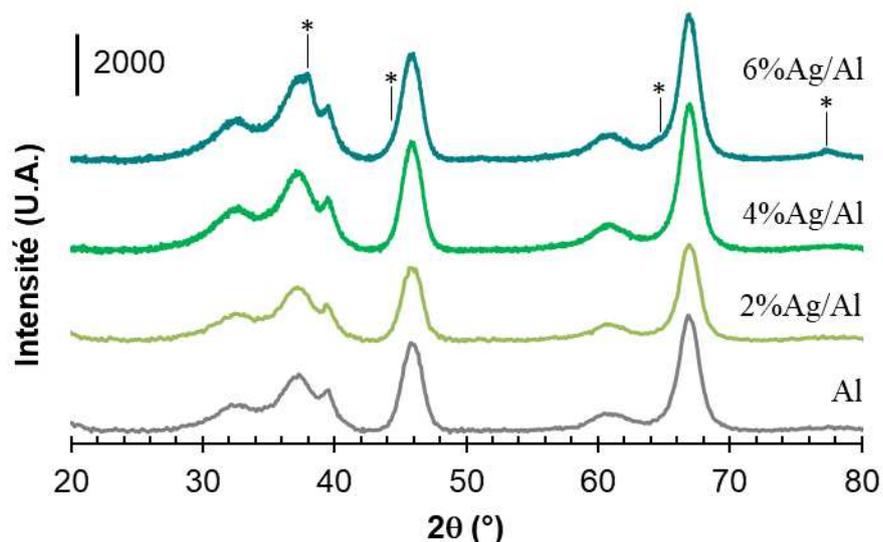
Les résultats de physisorption de N₂ sont reportés dans le Tableau III-3 ci-dessous. L'alumine vieillie à 700°C sous air humide présente une surface spécifique de 176 m².g⁻¹ contre environ 215 m².g⁻¹ avant vieillissement. L'ajout d'argent entraîne alors une légère baisse de la surface spécifique, en accord avec la littérature [61]. La teneur en argent ne semble pas avoir d'influence significative. C'est également le cas pour le volume poreux et la largeur de pore moyenne.

Tableau III-3. Caractéristiques structurales obtenues par physisorption de N₂ sur Al ainsi que les matériaux de type Ag/Al.

Catalyseur	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	Largeur de pore moy. (Å)
Al	176	0,53	120
2% Ag/Al	153	0,49	128
4% Ag/Al	159	0,49	123
6% Ag/Al	153	0,48	126

b) Diffraction des rayons X

La structure cristalline des trois échantillons a ensuite été caractérisée par DRX. La Figure III-7 regroupe les différents diffractogrammes obtenus.

**Figure III-7.** Diffractogrammes du support Al et des catalyseurs de type Ag/Al. (*) : argent métallique Ag⁰.

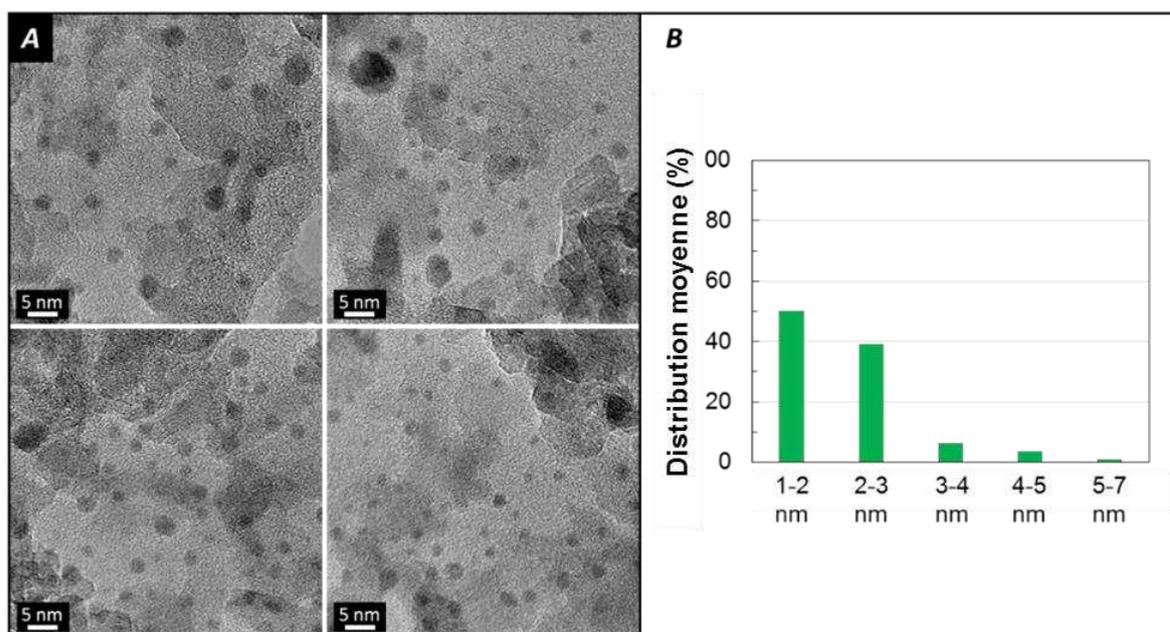
Les quatre catalyseurs présentent tous la structure du support, c'est-à-dire la structure γ -Al₂O₃ (ICDD PDF n° 00-050-0741(I)). L'ajout de l'argent n'entraîne aucun effet sur la structure du support. Pour les matériaux contenant 2 et 4% massique d'argent, aucun pic correspondant à une structure en lien avec l'espèce argent n'est détecté, ce qui est conforme avec les résultats de la littérature [59]. En revanche, des pics de très faible intensité correspondant à la structure de l'argent métallique Ag⁰ sont observés à 38,1, 44,2, 64,3 et 77,3° dans le cas du matériau contenant 6% d'argent (ICSD Réf. 98-005-3759), en accord avec les résultats de Yan et al. pour un catalyseur contenant 8% d'argent [62].

c) Microscopie électronique.

Le catalyseur 2% Ag/Al a également été observé par microscopie électronique à transmission. La Figure III-8A ci-dessous représente quelques clichés représentatifs de l'échantillon. Ces clichés montrent un nombre important de petites particules (les plus sombres), dispersées de façon homogène sur le support. Une analyse EDX a permis de confirmer qu'il s'agit bien de nanoparticules d'argent.

La Figure III-8B reporte la distribution moyenne des particules d'argent suivant leur taille, après analyse d'environ 150 particules. Il s'avère que :

- Environ 90% des particules visibles sont de taille inférieure à 3 nm. Il est à noter qu'environ la moitié des particules comptée est de taille comprise entre seulement 1 et 2 nm,
- Environ 10% des particules présentent une taille supérieure à 3 nm.



Figures III-8. Microscopie électronique en transmission.
A : Clichés MET du catalyseur 2%Ag/Al,
B : Distribution moyenne de la taille des particules d'argent.

Ces trois techniques de caractérisation permettent d'avoir une idée relativement précise de la structure du catalyseur. L'ajout d'argent n'entraîne pas une modification structurale du support (pas d'évidence d'insertion de l'argent dans la matrice de l'alumine). La DRX et la MET permettent également d'affirmer que l'argent est finement dispersé à la surface du support, avec une large majorité de particules entre 1 et 3 nm.

III- 3.2.2. Caractérisations physico-chimiques

a) Spectrophotométrie UV- Vis

Afin d'obtenir des informations sur la nature des particules d'argent, une analyse par spectrométrie UV-Vis a été réalisée sur les trois catalyseurs de type Ag/Al. Les spectres d'absorption sont reportés dans la Figure III-9 après un prétraitement oxydant sous air statique à 500°C (en four à moufle).

D'après la littérature, diverses espèces peuvent coexister sur le matériau, dont certaines sont détectables par spectrophotométrie UV [56], [63]–[65] :

- les ions Ag^+ isolés caractérisés par une bande d'absorption à 230 nm,
- les clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$ répertoriés à 290 et 345 nm respectivement, avec $n \leq 8$,
- les nanoparticules d' Ag_2O , non caractérisables par cette technique,
- les nanoparticules sous forme métallique Ag^0 déterminées par la présence de bandes aux longueurs d'ondes supérieures à 390 nm.

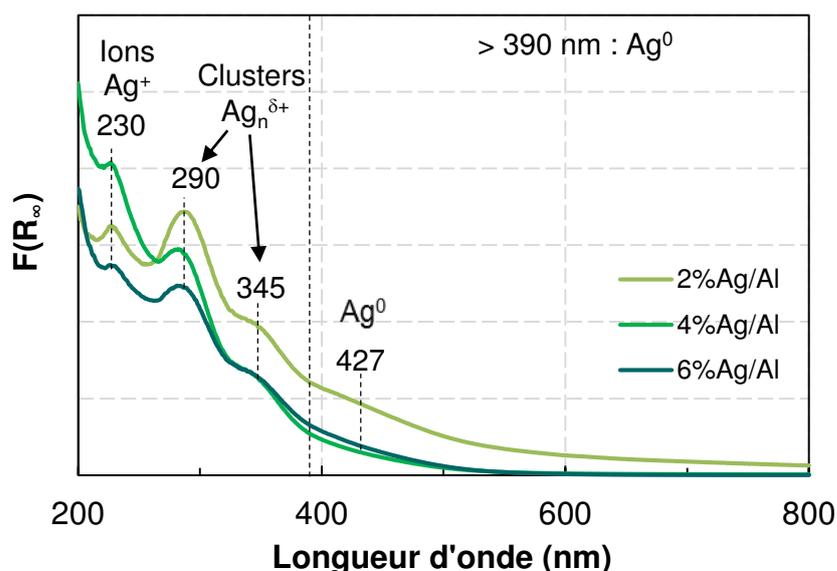


Figure III-9. Spectres UV-Vis des catalyseurs Ag/Al et attribution des bandes.

La quantification des différentes espèces argent détectables en UV est difficile à mettre en œuvre, les recouvrements entre les différentes bandes étant importants. En comparant les trois spectres, il semble tout de même possible de dégager quelques tendances : les trois catalyseurs présentent les trois types d'espèces identifiables par la technique. Cependant, le catalyseur 2%Ag/Al semble être celui qui contient le plus de clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$ et d'espèces Ag^0 , tandis que le 4%Ag/Al contient le plus d'espèces Ag^+ isolées. Il faut noter qu'en HC-SCR, il est généralement considéré que les espèces actives pour la réduction des NO_x en N_2 sont les clusters de type $\text{Ag}_n^{\delta+}$, tandis que l'argent métallique est plutôt impliqué dans la combustion des HC (oxygénés ou non) et dans la formation de N_2O [64], [65]. Le catalyseur 2%Ag/Al devrait donc être logiquement le plus actif en EtOH-SCR.

Toutefois, ces tendances sont à prendre avec précaution puisque la répartition de ces espèces est probablement très dépendante du prétraitement ou de la composition du mélange réactionnel. Pour Shibata et al., c'est le mélange gazeux qui « contrôle » le degré d'oxydation de l'argent [63]. L'ion Ag^+ peut facilement être réduit et former un cluster de type $Ag_n^{\delta+}$ qui peut être lui-même réduit en Ag^0 , comme l'indique l'équilibre suivant [66] :



Les trois catalyseurs ont également été caractérisés sans prétraitement au préalable et ont tous présentés un massif entre 350 et 800 nm, signe du phénomène de résonance des plasmons de surface. Ce phénomène, attribuable aux nanoparticules d'argent Ag^0 confirme donc que le prétraitement oxydant a bien eu un effet important sur l'état d'oxydation des particules. Ce prétraitement ne représentant pas parfaitement la réalité des conditions du test d'EtOH-SCR (présence d'espèces réductrices dans un mélange oxydant et humide), il est donc délicat d'effectuer une corrélation entre les résultats d'UV-Vis et l'activité mesurée en test catalytique.

b) Réduction en température programmée.

La RTP par H_2 peut également permettre la distinction des différentes espèces argent qui composent la surface du catalyseur, l'alumine ne comportant pas d'espèces réductibles pour des températures ne dépassant pas $900^\circ C$. Les profils obtenus (non montrés) ne montrent pas de pics de réduction parfaitement définis. La consommation d'hydrogène s'étend sur une gamme de température comprise entre $200^\circ C$ et $350^\circ C$. Toutefois, un maximum est obtenu entre $265^\circ C$ et $285^\circ C$ et la quantification de la consommation d'hydrogène permet d'avoir accès au pourcentage d'argent initialement présent sous forme Ag^I (après le prétraitement oxydant à $500^\circ C$). Le Tableau III-4 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III-4. RTP par H_2 des catalyseurs de type Ag/Al : températures des pics de réduction, quantité de H_2 consommé et pourcentage d'espèces Ag^I correspondant.

Catalyseur	Température réduction ($^\circ C$)	H_2 consommé ($\mu mol.g^{-1}$)	% Ag^I
2% Ag/Al	265	119	32
4% Ag/Al	285	63	8
6% Ag/Al	275	49	4

Il apparaît ici que le catalyseur contenant le plus d'espèces argent réductibles est celui qui contient le moins d'argent imprégné. En effet, le catalyseur 2% Ag/Al présente un taux de Ag^I de 32%, en accord avec les travaux précédemment menés au laboratoire avec des échantillons similaires [56]. Ce taux chute à 8% et 4% pour les échantillons contenant respectivement 4% et 6% d'argent. En conclusion, lorsque le pourcentage massique d'argent augmente, les espèces Ag^I se retrouvent en plus faible proportion par rapport aux espèces Ag^0 métalliques. Ces conclusions ne

sont pas vraiment en accord avec celles déduites des mesures UV-Vis, mais sont plutôt cohérentes avec les résultats obtenus en DRX (Figure III-7) qui montrent l'apparition de pics correspondant à la structure Ag^0 uniquement pour le 6%Ag/Al.

c) Adsorption de pyridine suivie par IR

L'acidité des trois échantillons a été mesurée par adsorption de pyridine suivie par IR. Pour chacun des matériaux, aucune bande caractéristique d'une acidité de Brønsted n'a été remarquée, en accord avec les résultats de la littérature [67]. En effet, les groupements -OH de l'alumine ne sont pas assez acides pour protoner la pyridine. La Figure III-10 ne rapporte donc que les quantités de pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis (PyL), en fonction de la température de désorption sous vide.

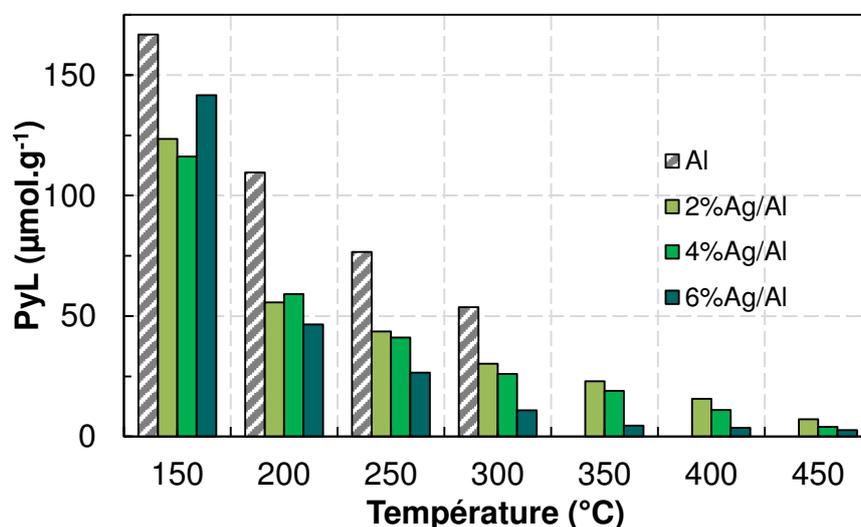


Figure III-10. Comparaison du nombre de sites acides de Lewis en fonction de la température de désorption de la pyridine sur Al et les trois matériaux Ag/Al.

A 150°C, le nombre de sites acides de Lewis est égal à 167 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le support, contre 124 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour l'échantillon 2%Ag/Al. A 200°C, cette valeur est divisée par 2, à 56 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le 2%Ag/Al. Cette valeur diminue ensuite progressivement jusqu'à atteindre 7 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ à 450°C. Le même comportement est observé pour les catalyseurs contenant 4 et 6 % d'argent. Il apparaît que l'ajout d'argent induise une baisse significative de l'acidité (sauf pour les mesures à 150 et 200°C), ce qui est en accord avec la littérature [68]. L'augmentation du pourcentage d'argent va de pair avec une baisse croissante du nombre de sites PyL. Par exemple, à 250°C, la valeur de PyL est égale à 44 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le catalyseur 2%Ag/Al contre 41 et 26 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le 4%Ag/Al et le 6%Ag/Al respectivement. Pour ce dernier, l'acidité de Lewis chute même plus rapidement à partir de 300°C que les deux autres catalyseurs. Ainsi, une teneur élevée en argent entraîne non seulement une perte de l'acidité de Lewis du support, mais également une baisse globale de la force des sites acides. Ces données indiquent que l'argent déposé sur le support est en forte interaction avec les sites acides du support.

III- 3.3. Activité en EtOH-SCR

Avant de présenter les résultats obtenus sur les catalyseurs de type Ag/Al, il est nécessaire d'identifier les réactions qui peuvent avoir lieu en phase gaz, ainsi que la réactivité du support seul.

III- 3.3.1. Réactivité en phase gaz

Premièrement, le comportement de l'éthanol a été examiné en milieu oxydant, mais en absence de NO_x (mélange contenant 1200 ppm EtOH, 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O). La Figure III-11 ci-dessous décrit les concentrations en éthanol et sous-produits carbonés en fonction de la température.

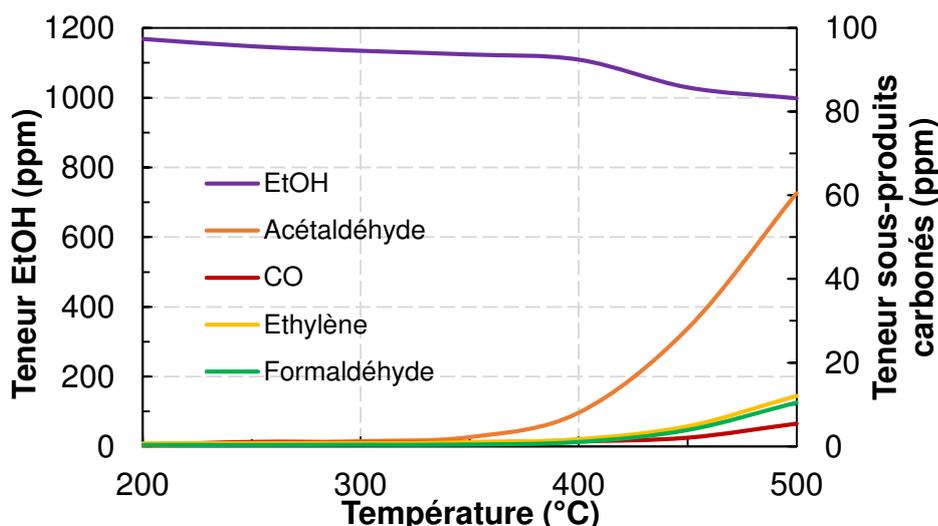
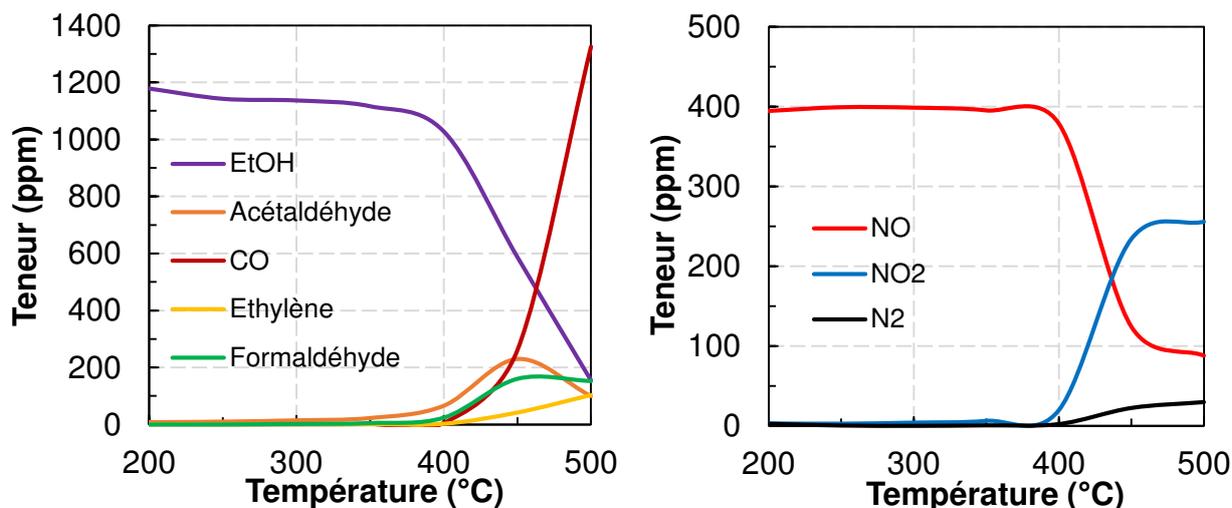


Figure III-11. Conversion de EtOH et distribution des sous-produits carbonés en fonction de la température lors de l'oxydation de l'éthanol en phase gaz (1200 ppm EtOH, 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O , N_2).

A $T < 350^\circ\text{C}$, une partie de l'éthanol est déjà convertie, probablement en CO_2 (hypothèse non confirmée compte tenu de la présence de 10% de CO_2 dans le mélange réactionnel). La conversion augmente légèrement sans apparition d'autres sous-produits carbonés jusqu'à 350°C où l'acétaldéhyde CH_3CHO apparaît. Sa concentration augmente ensuite progressivement jusqu'à atteindre 60 ppm à 500°C . A partir de 400°C , la conversion de EtOH est accélérée et de nouveaux produits apparaissent : CO, C_2H_4 et CH_2O . Les concentrations enregistrées restent cependant faibles (10 ppm au maximum pour C_2H_4 et CH_2O et 5 ppm pour CO). L'oxydation de l'éthanol en phase gaz conduit donc majoritairement à la formation de CO_2 de 200 à 500°C (oxydation totale) et de CH_3CHO de 350 à 500°C (oxydation partielle). Par exemple, la sélectivité à 500°C en chacun des produits carbonés est alors de 1% en CO, 30% en CH_3CHO , 3% en CH_2O , 6% en C_2H_4 et par déduction de 60% en CO_2 .

Dans un second temps, l'influence de la présence de 400 ppm de NO a été étudiée. Les résultats obtenus en phase gaz sont présentés dans les Figures III-12A (concentrations en EtOH et sous-produits carbonés) et III-12B (distribution des produits azotés). De 200 à 400°C , le comportement observé pour les produits carbonés est identique à celui observé en Figure III-11, à savoir une

oxydation croissante de C_2H_5OH en CO_2 puis en CH_3CHO à partir de $350^\circ C$. Dans cet intervalle de température, NO n'interagit donc pas avec l'éthanol en phase gaz.



Figures III-12. EtOH-SCR en phase gaz avec 400 ppm de NO.

A : Concentrations en éthanol et sous-produits carbonés en fonction de la température,

B : Evolution de la distribution des composés azotés en fonction de la température.

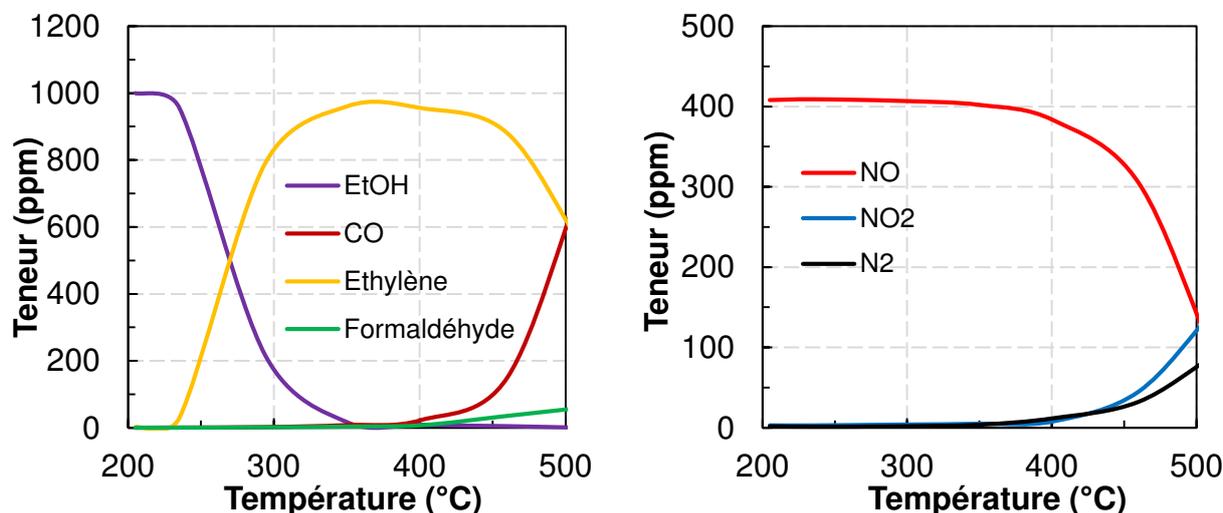
A partir de $400^\circ C$, l'ajout de NO a un effet significatif sur la concentration en éthanol : cette dernière chute alors rapidement (850 ppm convertis entre $400^\circ C$ et $500^\circ C$). L'oxydation de l'éthanol est accompagnée d'un changement dans la sélectivité des sous-produits carbonés. Le monoxyde de carbone est alors formé en grande quantité (1325 ppm à $500^\circ C$, contre seulement 5 ppm en absence de NO). La sélectivité à $500^\circ C$ en chacun des produits carbonés est alors de 63% en CO , 10% en CH_3CHO , 7% en CH_2O et 10% en C_2H_4 .

Parallèlement, la Figure III-12B montre qu'entre 200 à $400^\circ C$, aucune conversion de NO n'est constatée. Après $400^\circ C$, une partie de NO est oxydée en NO_2 , avec par exemple 234 ppm de NO_2 formés à $450^\circ C$. Il est intéressant de constater que cette formation de NO_2 va de pair avec l'augmentation considérable des concentrations en CH_3CHO , CO et CH_2O . Des expériences sans réducteur confirment que NO n'est pas oxydée en NO_2 en absence d'éthanol. Le bilan sur les composés azotés indique qu'une partie des NO_x doit être réduite en N_2 (une concentration de 30 ppm de N_2 est calculée à $500^\circ C$). Ainsi, la réduction des NO_x est possible en phase gaz après $400^\circ C$, même si elle reste limitée (15% de conversion à $500^\circ C$).

III- 3.3.2. Activité du support

L'activité du support seul a ensuite été étudiée en EtOH-SCR. La Figure III-13A présente l'évolution des concentrations des composés carbonés en fonction de la température, tandis que l'évolution des composés azotés est décrite par la Figure III-13B. Il apparaît tout d'abord que la conversion de l'éthanol débute avant $250^\circ C$ pour être totale dès $350^\circ C$. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus en phase gaz (partie III-3.3.1), il apparaît que l'alumine a un effet promoteur important sur la conversion de l'éthanol. Le principal produit de l'oxydation de l'éthanol est alors l'éthylène, avec plus de 900 ppm de C_2H_4 dès $300^\circ C$. Un palier de concentration en C_2H_4 est ensuite atteint, entre 320 et $450^\circ C$. Au-delà, sa concentration chute au profit de l'apparition de

CO, dont la concentration atteint environ 600 ppm à 500°C (contre 1300 ppm en phase gaz). La déshydratation de l'éthanol en éthylène sur l'alumine est donc plus favorisée que l'oxydation partielle de l'éthanol en CO en phase gaz. La présence du support conduit à l'inhibition totale de la formation de l'acétaldéhyde, alors qu'un maximum de 230 ppm de CH₃CHO est observé en phase gaz en présence de NO.



Figures III-13. EtOH-SCR sur le support alumine avec 400 ppm de NO.

A : Evolution des concentrations en éthanol et sous-produits carbonés en fonction de la température,

B : Evolution de la distribution des composés azotés en fonction de la température.

Entre 200 et 380°C, NO n'est pas impacté par la présence du support. Ce n'est qu'après 380°C que sa conversion commence. A 500°C, 260 ppm de NO sont alors convertis, contre 310 ppm en phase gaz (Figure III-12B). Les formations de NO₂ et N₂ sont toutes deux impactées par la présence du support. La concentration en NO₂ est plus faible (120 ppm) que celle obtenue en phase gaz (250 ppm). Au contraire, la formation de N₂ est augmentée en présence du support (30 ppm en phase gaz et 80 ppm avec le support alumine). Il y a donc inhibition de l'oxydation de NO en NO₂, probablement en lien avec la décomposition de l'éthanol en C₂H₄ (déshydratation) plutôt qu'en acétaldéhyde (déshydrogénation). Finalement, le support seul présente une activité limitée pour la réduction des NO_x.

III- 3.3.3. Activité du catalyseur 2% Ag/Al

Tout d'abord, les propriétés catalytiques du catalyseur ont été évaluées vis-à-vis du couple NO/NO₂. Deux tests ont été réalisés : un premier test d'oxydation de 400 ppm NO et un second test avec 400 ppm de NO₂. Ces tests ont été réalisés en absence de réducteur dans un mélange contenant également 10% O₂, 10% CO₂ et 8% H₂O. Les résultats sont présentés dans la Figure III-14.

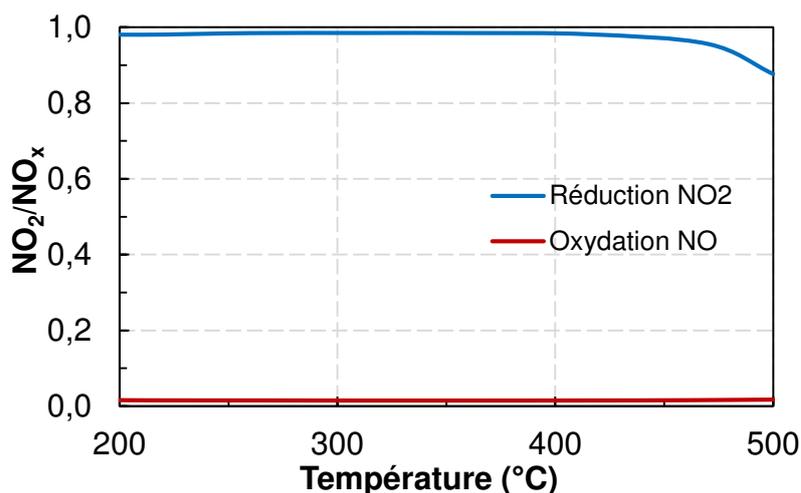
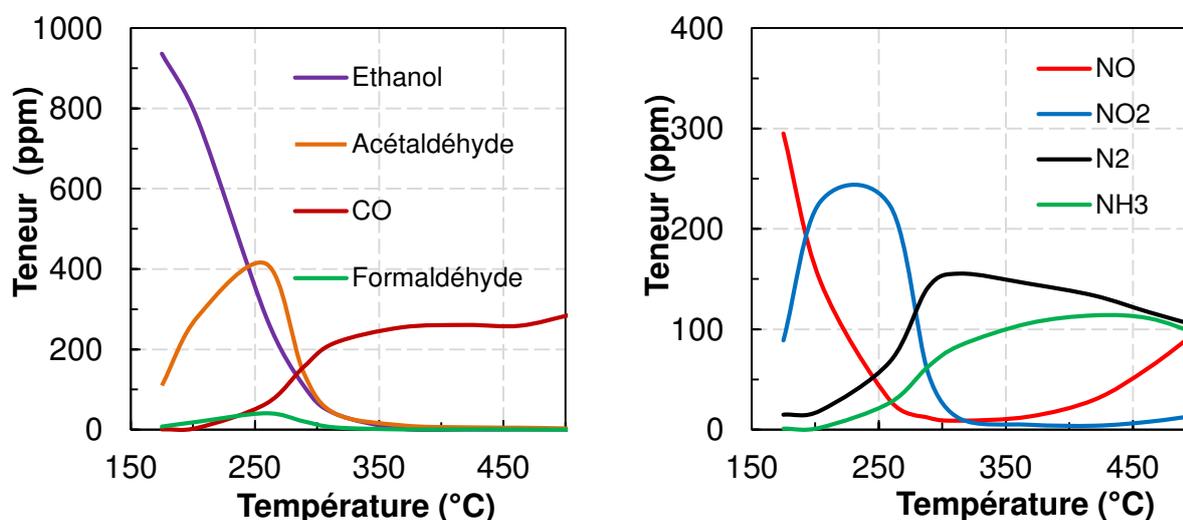


Figure III-14. Evolution du rapport NO_2/NO_x en condition d'oxydation de NO et de réduction de NO_2 sur 2%Ag/Al, en fonction de la température.

Il est intéressant de constater qu'aucune conversion de NO n'est enregistrée entre 200 et 500°C (en rouge), alors que la présence de l'éthanol permet une oxydation de NO en phase gaz après 400°C (partie III-3.3.1). En revanche, le catalyseur est faiblement actif pour la réduction de NO_2 , à partir de 450°C. La conversion reste cependant limitée à 12% à 500°C, avec un rapport NO_2/NO_x égal à 0,88.



Figures III-15. EtOH-SCR sur catalyseur 2%Ag/Al avec 400 ppm de NO.

A : Evolution de la teneur en composés carbonés en fonction de la température.

B : Evolution de la teneur en composés azotés en fonction de la température.

Un test catalytique en EtOH-SCR a ensuite été réalisé sur le catalyseur 2%Ag/Al, avec un mélange constitué de 400 ppm NO, 1200 ppm EtOH, 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O et N_2 , soit un rapport C/N égal à 6. La Figure III-15A présente les concentrations en composés carbonés tandis que les concentrations en composés azotés sont présentées dans la Figure III-15B en fonction de la température de réaction.

Dès 175°C, environ 400 ppm d'éthanol sont déjà convertis. A partir de 300°C, la concentration en éthanol est nulle. La majeure partie de l'éthanol est oxydé totalement en CO₂ (non montré) avec une sélectivité supérieure à 80% à partir de 300°C. Les autres produits secondaires sont essentiellement l'acétaldéhyde (à basse température) et CO (au-delà de 300°C), contrairement aux résultats obtenus sur l'alumine seule. La teneur en CH₃CHO passe par un maximum vers 250°C (413 ppm à 260°C) pour ensuite chuter fortement (10 ppm à 350°C). En parallèle, CO est détecté après 220°C et atteint un palier d'environ 250 ppm à partir de 350°C. Du formaldéhyde est également produit avec un maximum de 40 ppm à 250°C. L'éthylène est absent, alors qu'il est le produit principal de l'oxydation de l'éthanol sur Al₂O₃. La déshydratation de l'éthanol ne se produit donc qu'en présence du support, l'ajout d'argent entraînant l'inhibition totale de cette réaction pour favoriser la déshydrogénation.

Que ce soit lors de l'oxydation de l'éthanol en phase gaz (avec ou sans NO), ou bien lors de l'évaluation du support alumine en EtOH-SCR, la présence de CH₃CHO n'a jamais été constatée sur une gamme de température comprise entre 175 et 300°C. Ceci implique que l'argent influe directement sur l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde. En parallèle, de 175 à 300°C, la concentration en NO chute jusqu'à être proche de 0 ppm au profit de NO₂, ce que rapporte la Figure III-15B. A 175°C, 89 ppm de NO₂ sont déjà produits et le maximum de NO₂ est atteint pour une température comprise entre 200 et 250°C, avec plus de 220 ppm de NO₂ formés. Il y a donc une probable corrélation entre cette l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde et la présence de NO₂ à basse température. Au-delà de cette température, la concentration en NO₂ chute et la quantité de N₂ augmente considérablement. Ces profils laissent donc penser que ce n'est pas NO qui réagit directement pour conduire à la formation de N₂ mais plutôt NO₂. De plus, les profils de concentration de CH₃CHO et NO₂ sont également très semblables, ce qui semble indiquer un lien entre ces deux réactions, même si ce sont deux réactions d'oxydation.

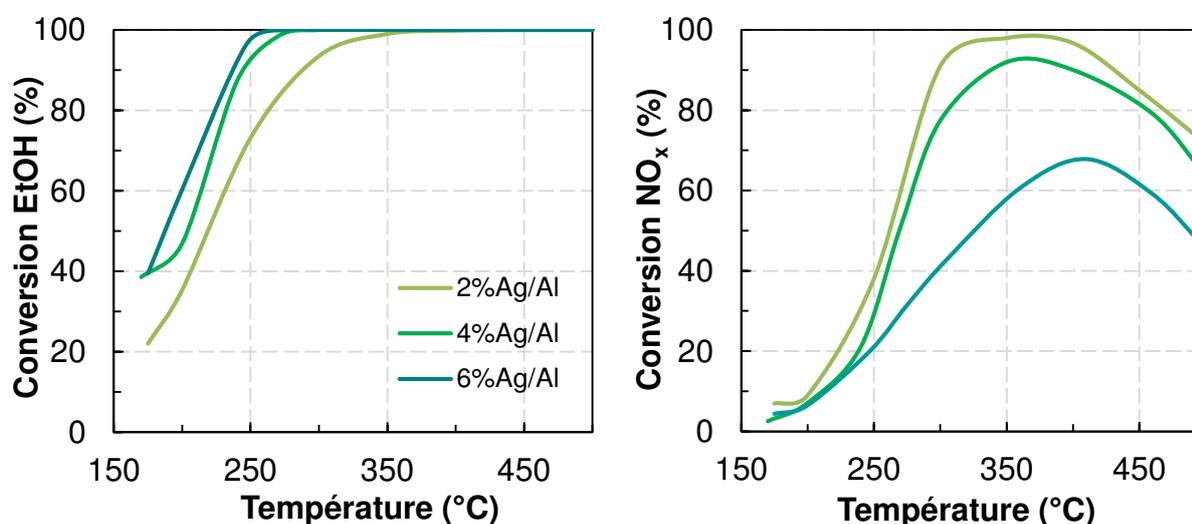
La présence de NH₃ dans les sous-produits de réaction, déjà mentionnée dans des travaux précédents, est notée. L'ammoniac est détecté à partir de 250°C, au moment précis où la concentration en N₂ augmente fortement (Figure III-15B). La concentration en NH₃ augmente alors progressivement jusqu'à atteindre un maximum entre 420 et 450°C, avec environ 110 ppm. A cette température, l'éthanol est totalement converti. La concentration en NH₃ diminue ensuite légèrement entre 450 et 500°C, de même que la concentration en N₂. Il semble donc que la formation de N₂ et NH₃ soient liées. NH₃ n'ayant pas été détecté en phase gaz ni avec le support seul, il est donc possible d'affirmer que ce produit secondaire est induit par la présence de l'argent. Les mécanismes conduisant à la formation de NH₃ sur des catalyseurs à base d'argent supporté seront examinés en détail dans la partie III-3.4.1 Les teneurs enregistrées en N₂O ne figurent pas dans le graphique car elles ne dépassent pas 6 ppm au maximum.

Finalement, l'argent permet donc principalement une activation de l'oxydation de l'éthanol à basse température pour former notamment de l'acétaldéhyde, avec dans le même temps l'oxydation de NO en NO₂. La formation de N₂, à partir de 200°C, s'accompagne de l'émission de NH₃, ce qui abaisse fortement la sélectivité de la réduction des NO_x en N₂ (82 et 68% de sélectivité en N₂ à 300

et 500°C respectivement). Une étude de l'influence du pourcentage massique d'argent peut permettre une meilleure compréhension des mécanismes qui régissent la réduction des NO_x en N₂.

III- 3.3.4. Influence de la teneur en argent

La réduction de NO par EtOH a été évaluée sur les trois matériaux contenant respectivement 2, 4 et 6% d'argent. Les résultats sont présentés dans les Figures III-16A (conversion d'éthanol) et III-16B (conversion des NO_x). Par rapport au catalyseur 2%Ag/Al présenté précédemment, l'augmentation de la teneur en Ag à 4% conduit à une légère diminution de l'activité de NO_x sur l'ensemble du domaine de température étudié (Figure III-16B). Par exemple, le catalyseur contenant 2% d'argent atteint les 90% de conversion des NO_x aux alentours de 300°C contre 350°C pour celui en contenant 4%. La diminution de la conversion des NO_x est beaucoup plus significative lorsque la teneur en argent est portée à 6%. La conversion maximale est alors de seulement 68%, à 410°C. Au contraire, la conversion de l'éthanol est favorisée par l'augmentation de la teneur en argent (Figure III-16A). L'éthanol est totalement converti dès 275°C avec les solides 4%Ag/Al et 6%Ag/Al alors que 350°C sont nécessaires pour le catalyseur 2%Ag/Al. La zone de température comprise entre 175 et 250°C permet de mieux comparer les trois matériaux. Par exemple, à 175°C, la conversion de l'éthanol atteint respectivement 35, 47 et 60% pour les teneurs en argent de 2, 4 et 6%. Finalement, il apparaît que l'augmentation de la teneur en argent favorise l'oxydation du réducteur au détriment de la réduction des NO_x.

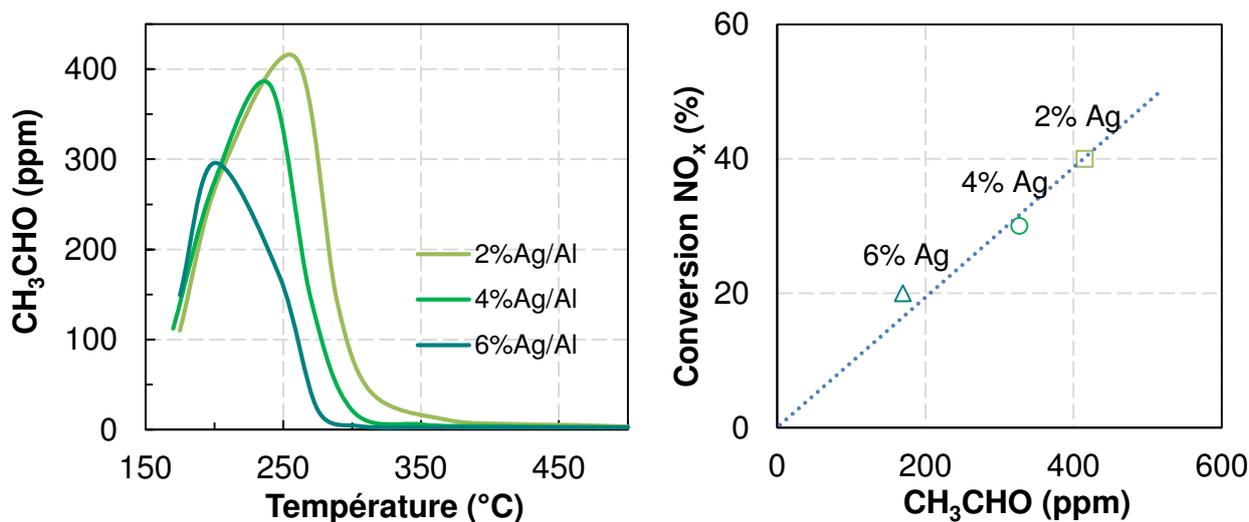


Figures III-16. EtOH-SCR sur les catalyseurs Ag/Al avec 400 ppm de NO.

A : Evolution de la conversion de EtOH en fonction de la température.

B : Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température.

La Figure III-17A présente l'évolution des teneurs en acétaldéhyde en fonction de la température pour chacun des trois matériaux étudiés.



Figures III-17. Matériaux Ag/Al

A : Evolution de la teneur en acétaldéhyde en fonction de la température en condition de EtOH-SCR.

B : Relation entre la conversion des NO_x et l'émission de CH₃CHO à 250°C.

Deux zones de températures sont discernables :

- De 175 à 200°C, la concentration en acétaldéhyde augmente considérablement et de la même manière pour les trois matériaux. Au même moment, la conversion des NO_x est quasi nulle pour les trois matériaux (Figure III-16B).
- A partir de 200°C, les profils de concentration diffèrent suivant les catalyseurs. Il s'avère que plus le pourcentage d'argent est élevé, plus la quantité en acétaldéhyde est faible. Les maxima de concentration sont obtenus à 200 (296 ppm), 240 (383 ppm) et 260°C (413 ppm) respectivement pour le 6, le 4 et le 2% Ag/Al.

Il est intéressant de noter qu'un lien est possible avec la conversion des NO_x, comme l'illustre la Figure III-17B qui montre une relation quasi-linéaire entre la quantité de CH₃CHO émise et la conversion des NO_x observée à 250°C pour les trois catalyseurs étudiés.

La caractérisation des matériaux par RTP-H₂ (partie III-3.2.2) a mis en évidence un lien entre un pourcentage massique d'argent faible et une proportion d'espèces argent oxydées plus élevée. Il semble donc que la présence d'espèces Ag^I soit un des moteurs de l'activité de NO_x via la formation de CH₃CHO, le 2%Ag/Al étant le plus actif et présentant le plus d'espèces Ag^I. Cette tendance a déjà été constatée dans la littérature [62], [65].

III- 3.4. Bilan

Ce bilan résume les avancées en termes de compréhension des mécanismes en EtOH-SCR à la lumière des résultats préliminaires obtenus.

III- 3.4.1. Mécanisme de formation de N₂

Comme vu dans le cas du mécanisme de NH₃-SCR, bien qu'il y ait peu de molécules engagées, le nombre de réactions et la complexité des mécanismes est considérable. Dans le cas du mécanisme

d'EtOH-SCR, les nombreux sous-produits observés impliquent un mécanisme encore plus complexe. Dans une publication datant de 2009, Tham et al. ont tenté de détailler le mécanisme de réduction des NO_x par l'éthanol [69]. Ils ont établi 35 réactions ayant lieu à la surface du matériau, sans compter les réactions secondaires.

Cette partie résume les différentes réactions qui caractérisent le mécanisme de formation de N₂ en EtOH-SCR sur Ag/Al₂O₃ qui peut être divisé en quatre étapes.

a) 1^{ère} étape : Oxydations de C₂H₅OH et NO

Comme vu dans la Figure III-15A, l'oxydation partielle de l'éthanol conduit principalement à la formation d'acétaldéhyde, de CO, de formaldéhyde ou de C₂H₄ suivant les conditions.

Premièrement, l'éthanol s'adsorbe sur les sites hydroxydes de surface de l'alumine, de manière dissociative suivant la réaction (III-19) :



L'alumine ayant un caractère amphotère, deux réactions vont ensuite s'opposer :

- La déshydratation de l'éthanol adsorbé en C₂H₄, favorisée par les sites acides de Lewis.
- La déshydrogénation de l'éthanol adsorbé en acétaldéhyde sur les sites basiques de Lewis [70].

L'argent intervient également, en favorisant majoritairement l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde en présence de O₂, dont l'équation bilan est présentée ci-dessous :



Ceci explique que l'éthylène soit produit uniquement en présence du support seul, comme vu dans la partie III-3.3.2. L'ajout de l'argent entraîne l'apparition de l'acétaldéhyde et l'inhibition totale de la réaction de déshydratation.

L'acétaldéhyde peut également être obtenu par réaction avec les NO_x adsorbés ou NO en phase gaz [71]. Ces derniers réagissent avec l'éthanol pour former de l'éthylnitrite et de l'acide nitrique [72], [73]. L'éthylnitrite se décompose ensuite rapidement en acétaldéhyde et en NO₂. Ceci explique que les concentrations en acétaldéhyde et NO₂ augmentent entre 175 et 250°C (voir Figures III-15A et III-15B).

En EtOH-SCR, NO₂ est formé dès les basses températures (175 – 250°C) via la formation puis la décomposition de l'éthylnitrite. Cependant d'autres explications sont possibles. La formation de NO₂ peut être également obtenue par oxydation directe de NO. Néanmoins, dans la partie III-3.3.3, aucune activité d'oxydation de NO sur 2%Ag/Al (mélange NO + O₂) n'a été enregistrée. Toutefois, Flura et al. ont montré qu'une faible concentration de H₂ permettait l'oxydation de NO dès 150°C sur Ag/Al [51]. Leur hypothèse est que H₂, comme C₂H₅OH, agissent sur le degré d'oxydation de l'argent, ce qui permet ensuite l'activation de la réaction conduisant à NO₂. Cet effet serait dû à une activation de l'oxygène favorisée par la réduction de l'argent par H₂ [74]. L'argent métallique réagit ensuite facilement avec O₂, en le dissociant, et les espèces oxygène monoatomiques formées permettant finalement l'oxydation de NO. En complément, des analyses de DRIFTS ont été

réalisées par Johnson et al., ce qui leur a permis d'expliquer l'effet de C_2H_5OH sur l'oxydation de NO en NO_2 . Cet effet est illustré dans la Figure III-18 [75].

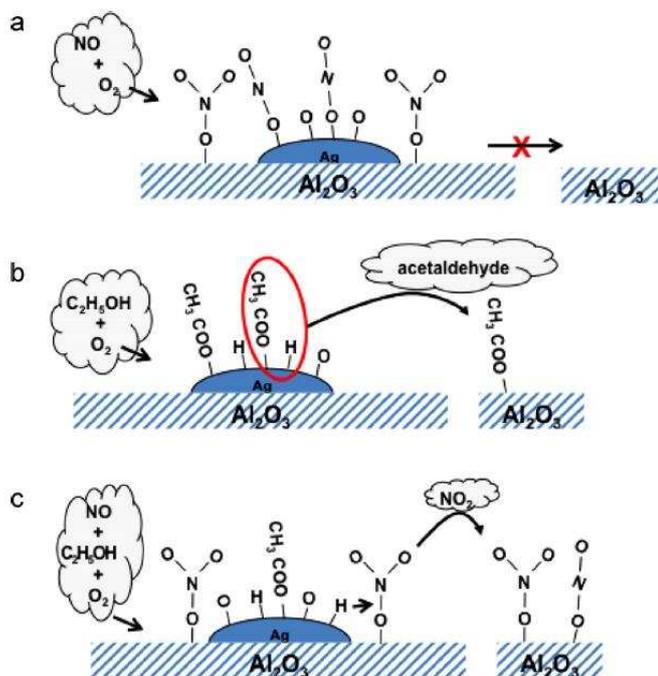


Figure III-18. Illustration des réactions de surface sur Ag/Al_2O_3 avec un mélange contenant $NO + O_2$ (a), $C_2H_5OH + O_2$ (b) ou $NO + C_2H_5OH + O_2$ (c) [75].

Avec un mélange $NO + O_2$, l'adsorption des NO_x est faible et se concentre sur et autour de l'argent. La liaison entre l'argent et les NO_x adsorbés étant trop forte, le relargage sous forme de NO_2 n'est pas observé. Parallèlement, la présence du mélange ($C_2H_5OH + O_2$) entraîne, en plus de l'adsorption de l'éthanol sur l'argent, la dissociation de ce dernier et par conséquent la présence d'hydrogène en surface de l'argent. L'adsorption dissociative de l'éthanol génère donc des espèces similaires à celles obtenues qui sont retrouvées lors de l'ajout de H_2 gazeux. C'est cet hydrogène adsorbé qui, lorsque NO et C_2H_5OH sont mélangés, permet la désorption sous forme de NO_2 .

b) 2^{ème} étape : Adsorption des espèces $C_xH_yO_z$ et NO_x

L'adsorption de NO sur l'alumine conduit à la formation de nitrites de surface [76]. NO se lie d'abord aux sites acides de l'alumine puis réagit avec les sites basiques de Lewis pour conduire aux nitrites NO_2^- . Comme le montre la Figure III-19, certains nitrites sont de configuration linéaire tandis que d'autres sont pontés [74], [77], [78]. Les nitrites de surface sont considérés comme très réactifs en EtOH-SCR, même aux températures inférieures à $300^\circ C$ [74]. Cependant, la quantité de NO adsorbé à la surface de l'alumine reste faible, ce qui limite leur impact sur le mécanisme de SCR.

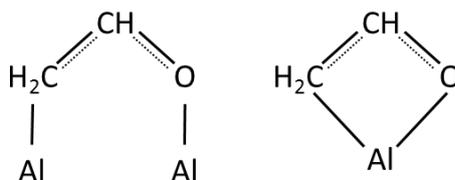


Figure III-20. Configurations des espèces énoliques de surface sur alumine.

c) 3^{ème} étape : Formation composés C-N

Cette étape est l'étape limitante du mécanisme de EtOH-SCR. Les acétates et les espèces énoliques présentes à la surface du support réagissent avec les nitrates de surface (ou NO_2) pour former le nitrométhane CH_3NO_2 [75], [90]. Cette espèce est considérée comme intermédiaire clé dans le mécanisme d'obtention de N_2 , aussi bien en utilisant l'éthanol que d'autres HC, comme C_3H_6 par exemple [71]. Il a notamment été montré qu'une meilleure activité de NO_x est obtenue avec EtOH plutôt que C_3H_6 sur matériaux Ag/Al, de par une proportion plus importante d'espèces énoliques de surface obtenue avec l'éthanol, considérées comme plus réactives [61], [62].

CH_3NO_2 s'adsorbe sur les sites acides de Lewis et réagit avec les sites basiques (O^{2-}). L'espèce adsorbée est alors dissociée sous forme d'aci-anion CH_2NO_2^- [90], [91]. Le nitrométhane adsorbé conduit ensuite aux espèces de type $-\text{CN}$ et $-\text{NCO}$ par réaction de déshydratation [92]. Il a été montré qu'un pont entre une espèce $-\text{CN}$ adsorbée sur l'argent et un site acide de Lewis du support pouvait avoir lieu, de type $\text{Ag}_n^{\delta+}-\text{CN}-\text{Al}_{\text{VI}}$ [51], [93], transférant ainsi l'espèce vers le support comme le montre la Figure III-21. L'espèce est ensuite rapidement oxydée en isocyanates de surface par O_2 . En plus d'agir sur l'oxydation de l'éthanol, l'argent est donc également indispensable pour la formation des espèces $-\text{NCO}$ de surface.

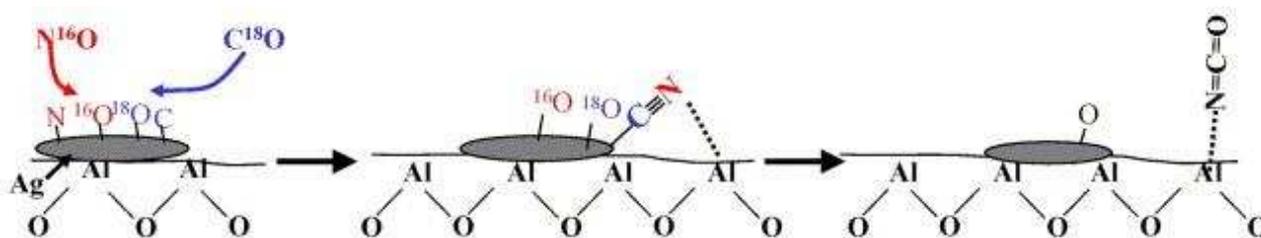


Figure III-21. Mécanisme de formation des espèces $-\text{NCO}$ de surface établi par échange isotopique entre NO et CO sur Ag/Al [93].

Pour Yamaguchi, la formation des isocyanates peut être expliquée par la réaction entre l'aci-anion CH_2NO_2^- et un site basique de Lewis qui conduit au dianion nitrosoaldehyde HCNO_2^{2-} [90]. La décomposition de ce dernier entraîne ensuite la formation d'un isocyanate NCO^- et d'un hydroxyle de surface OH^- . Kameoka et al. ajoutent que la formation des espèces isocyanates est intimement liée à la configuration des nitrates de surface. Ils ont montré que les nitrates monodentés sont les seuls des trois types de nitrate à réagir avec les acétates et espèces énoliques pour

finalement aboutir aux espèces –NCO à 250°C, au moment où la conversion des NO_x augmente [82].

d) 4^{ème} étape : Réduction des NO_x

Cette partie, bien qu'étant importante, est la moins détaillée dans la littérature. La plupart des travaux proposent simplement que les isocyanates réagissent finalement avec NO₂ pour conduire à la formation de N₂. Cependant, les espèces NH₃, réductrices, sont souvent omises.

Des analyses de DRIFT ont montré un lien entre la quantité d'espèces isocyanates de surface et la quantité de N₂ formée [94]. Bamwenda et al. ont étudié la réaction de C₃H₆-SCR par étude infrarouge et ont proposé plusieurs réactions entre les NO_x et les espèces -NCO, décrites ci-dessous [95] :



Toutefois, ces réactions étant lentes et se déroulant sur des heures, il semble peu probable qu'elles interviennent significativement durant le procédé de EtOH-SCR [96]. Il est également possible que les espèces isocyanates soient directement oxydées par O₂ pour aboutir à la formation de N₂ selon la réaction (III-24) :



Les espèces isocyanates, comme vu dans la partie bibliographique, sont hydrolysées rapidement en présence d'eau (III-25). L'hydrolyse de HNCO permet finalement la formation de NH₃ et de CO₂ [81], [97].



Cette réaction est cinétiquement plus rapide que la réaction (III-24) [93] ce qui implique que l'hydrolyse de HNCO est prédominante. Ceci suggère donc que l'ammoniac est le réducteur des NO_x plutôt que les espèces isocyanates.

La réaction (III-25) permet donc d'expliquer pourquoi NH₃ est formé en EtOH-SCR (voir Figure III-15B). Son apparition en quantité conséquente uniquement à partir de 250°C confirme que la formation des espèces isocyanates n'est fortement activée qu'à partir de cette température [82]. La faible conversion des NO_x obtenue avant 250°C (Figure III-16B) est donc explicable par la faible quantité d'espèces isocyanates en surface du matériau. De plus, il a été montré un lien entre la formation de NH₃ et l'acidité de Lewis du support, confirmant ainsi que les espèces isocyanates sont bien adsorbées sur ses sites avant hydrolyse [51]. De la même manière qu'en NH₃-SCR (cf. partie III-2), l'ammoniac formé peut également être oxydé et conduire directement à la formation de N₂, après 400°C (Eq. III-17), voire à la formation de NO (Eq. III-18) [81].

Finalement, la voie la plus favorisée pour obtenir N₂ est la réaction entre NH₃ et les NO_x. Pour certains auteurs [93], l'ammoniac formé réagit ensuite avec NO et O₂ selon la réaction de Standard-SCR illustrée dans la partie III-2 (Eq. III-2). Cependant, cette hypothèse est peu probable dans la mesure où l'activité en NH₃-SCR avec seulement NO comme NO_x introduit est nulle sur la gamme

complète de température [98]–[100]. Pour d'autres, c'est avec NO_2 que NH_3 réagit via la formation de nitrite d'ammonium, comme vu dans la partie précédente (cf. III-2.5.1) [51], sa décomposition permettant ainsi l'obtention de N_2 et de H_2O (Eq. III-11).

A partir de la présence de NH_3 et des NO_x adsorbés, il est alors possible d'imaginer avoir plusieurs réactions de SCR, comme celles illustrées en NH_3 -SCR en partie III-2 de ce chapitre. Cependant, à notre connaissance, aucun test catalytique de NH_3 -SCR avec NO_2 ou $\text{NO}_2 + \text{NO}$ n'a été réalisé et permet de conclure sur le rôle de NH_3 dans l'activité de NO_x en EtOH-SCR. Deux solutions sont possibles : soit la présence de NO_2 permet l'obtention du mécanisme décrit plus haut, soit l'éthanol a une influence particulière sur la réaction entre NH_3 et les NO_x .

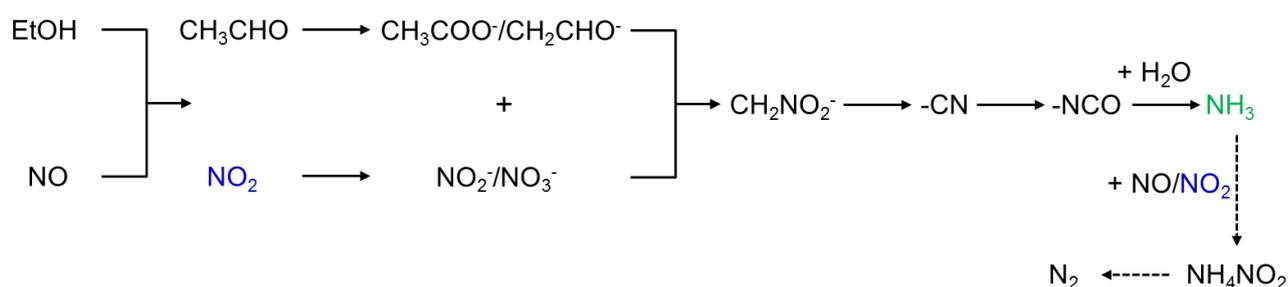


Figure III-22. Schéma réactionnel de formation de N_2 en EtOH-SCR sur catalyseur Ag/Al

La Figure III-22 est un schéma simplifié représentant la voie principale conduisant à N_2 en EtOH-SCR. Les réactions principales, décrites dans les quatre étapes précédentes, y sont résumées. Toutefois, d'autres voies secondaires existent. C'est le cas notamment de la réaction entre l'acétaldéhyde et NO_2 qui peut conduire à la formation de N_2 , sans passer par la formation du nitrométhane [51]. Il est à noter qu'il est également assumé dans ce schéma que la réduction des NO_x par NH_3 généré in situ et non par les espèces $-\text{NCO}$.

III- 3.4.2. Produits secondaires

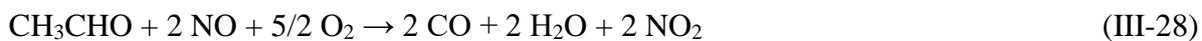
Le mécanisme ci-dessus explique la formation de la plupart des composés rencontrés lors de l'étude préliminaire comme l'acétaldéhyde ou l'ammoniac. Cependant, la présence d'autres produits comme CO , CH_2O ou N_2O reste à expliquer.

Dans la première étape, il a été précisé que l'éthanol réagissait avec NO pour former l'éthylnitrite. Ce dernier se décompose ensuite en acétaldéhyde et NO_2 . Cependant, à température inférieure à 300°C , il peut également se décomposer en éthanol, NO , N_2O et en H_2O [73].



C'est donc une des réactions à proscrire qui conduit à N_2O , relativement peu réactif mais dont le pouvoir à effet de serre est 298 fois plus important que celui du CO_2 . A une température supérieure à 300°C , N_2O peut également être un produit de la réaction entre NH_3 et les NO_x , via la probable décomposition de l'intermédiaire NH_4NO_3 comme vu dans la partie III-2.

La présence de CH₂O et CO est très peu expliquée dans la littérature. Il a cependant été montré que ces deux produits peuvent provenir de l'oxydation partielle de l'acétaldéhyde par l'oxygène ou par NO [51], [56] , selon les réactions (III-27) à (III-30) :



Les réactions conduisent donc également à la formation de NO₂ bien qu'elles soient marginales en comparaison de la décomposition de l'éthylnitrite.

III- 4. Bilan/Perspectives

III- 4.1. Comparaison propriétés des matériaux en NH₃-SCR et EtOH-SCR

a) Acidité

Que ce soit en NH₃-SCR ou en EtOH-SCR, l'acidité des matériaux apparaît être un paramètre important. Dans le cas de la réaction de NH₃-SCR, la première partie de ce chapitre montre la relation entre la quantité de sites acides de Lewis des catalyseurs de type WO₃/Ce-Zr et l'efficacité en réduction des NO_x, la première étape du mécanisme de NO_x étant l'adsorption d'ammoniac sur WO₃. Par contre, le type d'acidité semble peu influencer. La littérature rapporte des mécanismes similaires avec des matériaux ne contenant que de l'acidité de Brønsted comme les zéolithes.

Au contraire de la réaction de NH₃-SCR pour laquelle beaucoup de catalyseurs sont actifs (WO₃/Ce-Zr, Fe-ZSM-5, Cu-MFI, V₂O₅/TiO₂, V₂O₅-WO₃/TiO₂, MnO_x/Al₂O₃...), l'EtOH-SCR est réellement efficace uniquement en présence de catalyseurs de type Ag/Al. Des catalyseurs de type Ag-MFI ou autres ont également été étudiés. S'ils sont efficaces qu'en HC-SCR avec des hydrocarbures non-oxygénés [63], [101], des catalyseurs comme Ag-ZSM-5 ne se révèlent pas efficaces en EtOH-SCR [102]. Les matériaux de type Ag/Al ne présentent que de l'acidité de Lewis et se différencient par un caractère amphotère propre à l'alumine. Ces paires acido-basiques de Lewis sont les sites actifs de nombreuses réactions du mécanisme de SCR. Il est possible d'améliorer ces matériaux, par l'ajout de dopant comme le ruthénium, le zinc ou l'indium [51], [56], [103], tout en conservant le caractère amphotère du matériau.

b) Fonction redox

Les matériaux actifs en EtOH-SCR comme en NH₃-SCR ont tous un caractère bifonctionnel. Une fonction redox est apportée principalement par le support Ce-Zr en NH₃-SCR pour la réduction des NO_x, tandis que c'est la phase métallique Ag en EtOH-SCR. La phase Ag n'a pas uniquement pour rôle la réduction des NO_x. Elle permet aussi l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde, lui-même pouvant être à son tour oxydé par la phase Ag. Le passage de la forme réduite Ag⁰ à la forme oxydée Ag^I par la présence de O₂ dans le mélange permet également l'oxydation de NO en NO₂, ce dernier étant plus réactif vis-à-vis des réducteurs.

III- 4.2. Comparaison des mécanismes d'obtention de N₂ et limitations

a) NH₃-SCR

Dans le cas de la réaction de NH₃-SCR, un des verrous majeurs est l'activation de la réaction à basse température, en dessous de 250°C. L'activité est notamment dépendante du rapport NO₂/NO_x comme l'a montré la Figure III-5. En effet, la présence de NO₂ tel que (NO₂/NO_x) = 0,5

(stœchiométrie de Fast-SCR) permet une augmentation considérable de l'activité de NO_x à basse température. Par exemple, la conversion est multipliée par 7 à 175°C sur le catalyseur $6\% \text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$. La présence concomitante de NO et NO_2 conduit notamment à la formation d'espèces HNO_x de surface, très réactives vis-à-vis de l'ammoniac [104]. Dans le cas où seul NO est présent dans le milieu, l'étape limitante correspond alors à l'oxydation de NO en NO_2 [105], conduisant ensuite à la formation des espèces HNO_x . Cette oxydation reste limitée avant 250°C sur le catalyseur, d'où la faible réactivité en condition de Standard-SCR.

Factuellement, NO est majoritaire en sortie de moteur. Seule une infime quantité de NO est oxydée en NO_2 dans les tubulures d'échappement. Cependant, une ligne d'échappement Diesel moderne possède également un catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) placé en sortie de moteur. Le DOC a pour principale fonction l'oxydation de CO et des HC imbrûlés. En outre, il oxyde également une partie de NO en NO_2 , permettant ainsi d'augmenter l'efficacité de NO_x du convertisseur SCR.

Il y a donc une influence directe de l'activité du catalyseur DOC sur l'efficacité du catalyseur SCR pour les basses températures. L'oxydation de NO a donc été étudiée sur un catalyseur DOC modèle $1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [106], dont la préparation est décrite dans la partie expérimentale. Après vieillissement à 700°C pendant 4 h sous un mélange air + eau, une dispersion du platine de 8% est obtenue (déterminée par chimisorption de H_2) pour une surface BET de $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

La Figure III-23 montre l'évolution du rapport NO_2/NO_x en fonction de la température. Ce rapport augmente progressivement de 150 jusqu'à 330°C où il atteint son maximum (0,75). Puis ce rapport diminue jusqu'à 500°C ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,32$). Cette diminution suit étroitement le rapport NO_2/NO_x maximal pouvant être atteint selon la thermodynamique (courbe bleue en pointillés), NO étant favorisé à plus haute température (cf. Chapitre I, partie I-3.3).

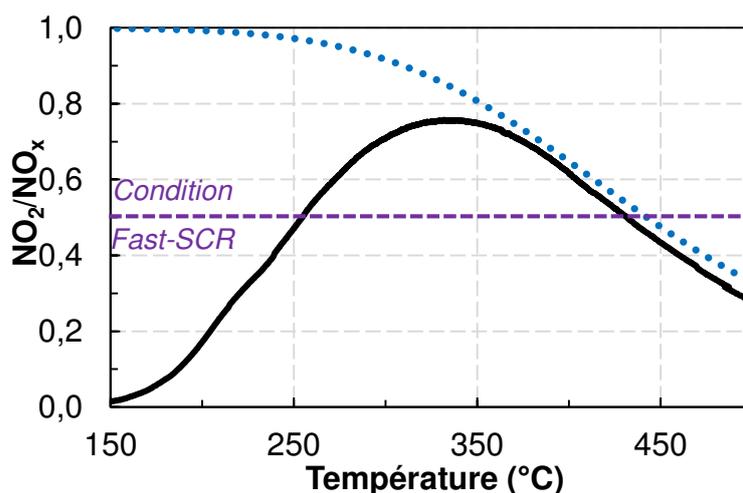


Figure III-23. Evolution du rapport NO_2/NO_x lors de l'oxydation de NO sur $1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Mélange contenant 400 ppm de NO , 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O et N_2 .

A 175 et 200°C , les premières températures évaluées lors des tests de SCR, 6 et 18% de NO_2 sont respectivement formés. Or, pour être dans les conditions propices à la réaction de Fast-SCR, il faut être en présence de 50% de NO_2 . Si l'on se réfère à la Figure III-23, les 50% de NO_2 ne sont

formés qu'à partir de 250°C. Même en admettant que le catalyseur évalué ici n'est certainement pas le matériau modèle le plus efficace pour cette réaction, nous pouvons raisonnablement conclure que le DOC permet certes une oxydation d'une partie de NO en NO₂, mais que l'activité reste insuffisante aux plus basses températures pour permettre un fonctionnement optimal des catalyseurs de NH₃-SCR.

b) EtOH-SCR

Dans le cas de l'EtOH-SCR sur le catalyseur 2% Ag/Al, les résultats préliminaires montrent que l'éthanol a un double rôle dans le processus conduisant à la formation de N₂. Dans un premier temps, il permet indirectement l'oxydation in-situ de NO en NO₂ à basse température, sans avoir recours à un catalyseur DOC en amont du catalyseur de SCR. Avec 89 et 227 ppm de NO₂ formés à 175 et 200°C respectivement (voir Figure III-15A), ce système se révèle plus efficace que le catalyseur modèle DOC évalué, avec par exemple un rapport NO₂/NO_x proche de 0,6 à 200°C contre 0,18 pour l'échantillon 1%Pt/Al₂O₃. Toutefois, le rapport NO₂/NO_x élevé à basse température ne permet pas l'obtention d'une conversion élevée des NO_x en N₂ (Figure III-15A). Par exemple à 250°C, la conversion des NO_x est égale à 40% en EtOH-SCR sur Ag/Al contre 80% en NH₃-SCR sur WO₃/Ce-Zr en condition Standard.

Durant le processus, l'éthanol est aussi partiellement oxydé en acétaldéhyde. Sa réaction avec les NO_x adsorbés et l'obtention de composés de type C-N conduit finalement à la formation d'ammoniac. L'éthanol permet donc de générer in-situ NO₂ et NH₃, connus pour être très réactifs l'un vis-à-vis de l'autre, pour donner N₂ par un mécanisme semblable à celui vu en NH₃-SCR. Néanmoins, NH₃ n'est significativement observé qu'au-delà de 250°C, comme le montre la Figure III-24. Pour rappel du schéma résumant la voie principale d'obtention de N₂ (en Figure III-22), ce sont les espèces -NCO qui conduisent à la formation de NH₃ par hydrolyse. Au regard de la rapidité d'hydrolyse des espèces -NCO en présence d'eau, il est donc probable que ce soit la non-formation d'espèces -NCO qui explique le peu d'ammoniac formé avant 250°C. Les travaux de DRIFT de Kameoka et al. sont en accord avec ce point [82]. Lors de l'analyse des espèces présentes en surface du catalyseur sous un mélange NO-O₂-C₂H₅OH, les espèces -NCO n'ont été mise en évidence qu'à partir de 250°C sur le matériau. Zuzaniuk et al. ont utilisé la même technique pour étudier la décomposition du nitrométhane CH₃NO₂ (intermédiaire réactionnel Figure III-22) sur support alumine ainsi que sur catalyseur type Ag/Al [81]. Dès 100°C, les bandes caractéristiques des espèces -NCO sont visibles dans la région entre 2200 et 2250 cm⁻¹. Le nitrométhane se décomposant donc facilement en espèces -NCO à basse température, c'est donc sa formation qui est limitante dans le processus de EtOH-SCR.

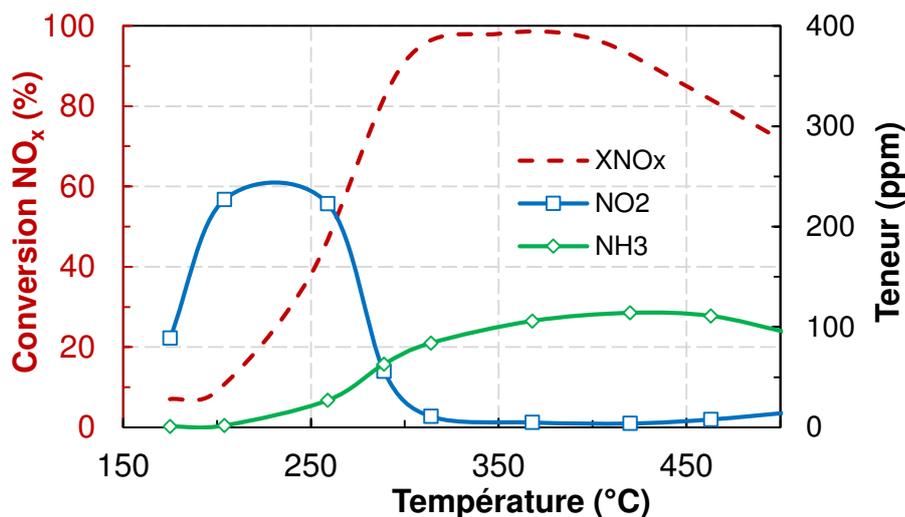
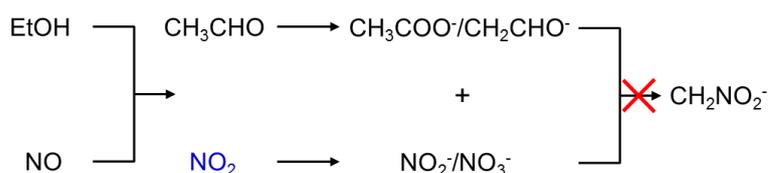


Figure III-24. EtOH-SCR sur Ag/Al avec 400 ppm de NO. Evolution de la conversion des NO_x et des teneurs en NO₂ et NH₃ en fonction de la température.

Pour résumer, l'activité de NO_x en EtOH-SCR est principalement limitée par la réaction entre les nitrates et les espèces acétates/énoliques, conduisant au nitrométhane (sous forme d'aci-anion), comme illustré dans la Figure III-25 à T < 250°C. A T > 250°C, le nitrométhane présent est ensuite transformé en espèces isocyanates via la formation d'espèces de type -CN qui sont ensuite facilement hydrolysées en ammoniac avant de réagir avec les NO_x. La faible efficacité du système EtOH-SCR observée aux basses températures (T < 250°C) peut donc être imputée à l'absence de réducteur efficace à cette température, tel que NH₃. En conséquence, il apparaît judicieux d'examiner l'influence de l'ajout de NH₃ sur l'activité en EtOH-SCR, en particulier pour des températures inférieures à 250°C.

A T < 250°C



A T > 250°C

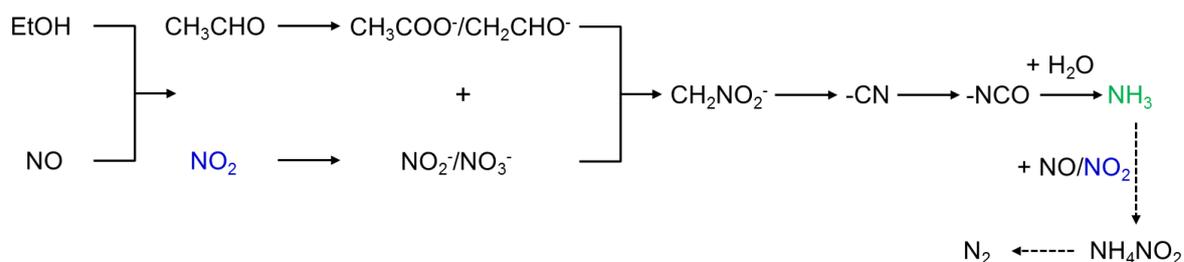


Figure III-25. Schéma réactionnel illustrant la limitation d'activité SCR à basse température.

III- 4.3. Effet de l'ajout de NH₃ en condition de EtOH-SCR à 200°C

La Figure III-26 ci-dessous présente l'évolution des concentrations de NO, NO₂, C₂H₅OH et NH₃ en fonction du temps avant et après ajout de 400 ppm de NH₃ à 200°C. Les concentrations en NO et C₂H₅OH injectées dans le mélange sont respectivement de 400 ppm et 1200 ppm, correspondant à un rapport C/N égal à 6. Lors de l'ajout de NH₃, 400 ppm sont introduits, soit un rapport $\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}_x = 1$.

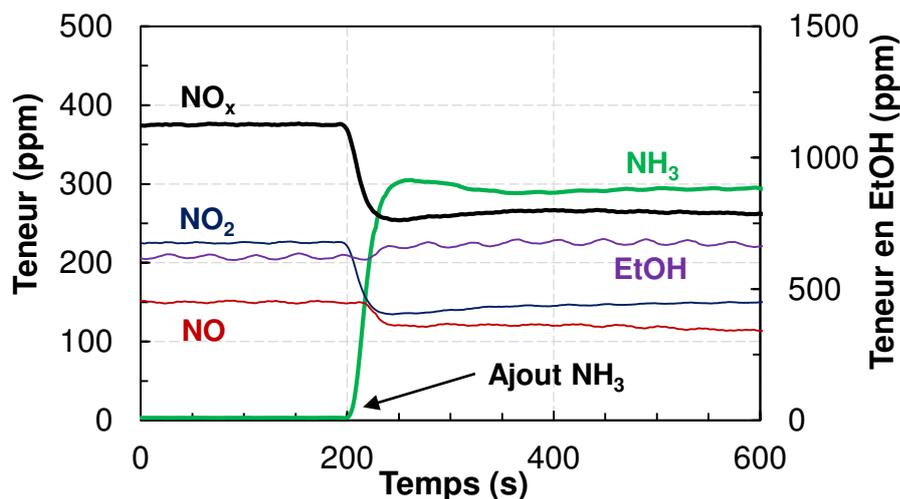


Figure III-26. Effet de la co-injection de NH₃ (400 ppm) sur l'évolution des concentrations de NO, NO₂, NH₃ et C₂H₅OH en condition d'EtOH-SCR à 200°C.

Comme déjà observé précédemment à 200°C, une très faible conversion des NO_x est constatée en EtOH-SCR, de l'ordre de 9%. Cependant, 225 ppm de NO ont été convertis en NO₂, ce qui amène à un rapport NO₂/NO_x égal à 0,6. A 200 s, l'ajout de NH₃ entraîne alors une consommation importante de NO et de NO₂, comme espéré. Le rapport NO₂/NO_x reste inchangé en sortie de réacteur.

Quantitativement, après stabilisation, environ 150 ppm de NO_x ont été éliminés ce qui correspond à environ quatre fois la quantité de NO_x convertie avec EtOH uniquement, et 110 ppm de NH₃ ont été consommés. Toutefois, aucune surconsommation d'éthanol n'est avérée. Au contraire, la concentration en éthanol en sortie est légèrement plus élevée lors de l'ajout de NH₃, signe d'une possible compétition d'adsorption entre l'éthanol et NH₃ sur le catalyseur.

Cet effet est semblable à la réalisation d'un mécanisme de type Fast-SCR, par la consommation à la fois de NO et NO₂. Cependant, les quantités de NH₃ et NO_x impliquées ne sont pas équimolaires, ce qui implique soit un autre mécanisme, soit une réaction supplémentaire.

Cet effet que procure l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR a également été mis en évidence par Yu et al. à 275°C, lors de l'ajout de 150 ppm de NH₃ sur un catalyseur 3% Ag/Al à 275°C [107]. A travers une étude de DRIFT, Yu et al. ont pointé une réaction entre l'ammoniac et les espèces énoliques en surface du matériau, qui conduit à une augmentation du nombre d'espèces énoliques. L'activité supplémentaire que procure l'ajout de NH₃ n'est donc peut-être pas uniquement cantonnée à une simple réaction entre NH₃ et les NO_x.

Finalemment ce résultat préliminaire confirme donc en partie notre hypothèse concernant la limitation d'activité à basse température due à l'absence de NH_3 , généré in situ par l'éthanol à plus haute température.

III- 5. Conclusion

L'objectif principal de cette partie est une présentation de la réaction de SCR avec l'utilisation de deux réducteurs. L'utilisation de chaque réducteur amène son propre mécanisme. Cependant, ces deux mécanismes ont des similarités.

Dans la première partie, la réaction de NH₃-SCR a été étudiée sur une série de trois matériaux de type WO₃/Ce-Zr aux teneurs en WO₃ différentes (3, 6 et 9%). Le catalyseur 6%/WO₃/Ce-Zr s'est avéré le plus actif pour la réduction des NO_x avec NO seulement. Cette activité élevée est en relation directe avec l'acidité de Lewis élevée de ce catalyseur, apporté par le WO₃. Il semble cependant qu'un pourcentage trop élevé de tungstène inhibe cette fonction. La valeur du ratio NO₂/NO_x entrant est également un paramètre important en NH₃-SCR. Ceci est expliqué par les mécanismes d'obtention de N₂. NO₂, de par sa réactivité plus élevée que NO, conduit à la formation d'espèces HNO_x, dont HONO, qui réagit ensuite rapidement avec NH₃ pour former NH₄NO₂. Ce dernier se décompose ensuite facilement en N₂ et en H₂O.

Dans la seconde partie, la réaction de EtOH-SCR a été étudiée sur une série de trois matériaux de type Ag/Al avec trois teneurs en argent différentes (2, 4 et 6%). Il s'avère qu'une partie des NO_x peut être réduite sans catalyseur, mais seulement à partir de 450°C. La présence de l'alumine seule ne permet pas de baisser la température de début de conversion. Toutefois, l'alumine permet quand même une concentration en N₂ plus élevée en sortie. Le support favorise également la déshydratation de l'éthanol en éthylène. L'ajout de l'argent a alors plusieurs conséquences :

- La conversion des NO_x démarre dès 175°C et devient considérable à partir de 250°C,
- L'argent favorise la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde et inhibe fortement la réaction de déshydratation conduisant à l'éthylène,
- NO est fortement oxydé en NO₂ à basse température et de l'ammoniac apparaît comme sous-produit de réaction, aux plus hautes températures (à partir de 250°C).

Parmi les trois matériaux testés, le 2%Ag/Al est le plus actif en deNO_x. Il s'avère que c'est également le matériau qui génère le plus d'acétaldéhyde qui est le plus actif. Cette explication est apportée par le mécanisme d'obtention de N₂, d'une complexité supérieure au mécanisme de NH₃-SCR. La déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde va également de pair avec l'oxydation de NO. C'est ensuite la transformation entre les espèces adsorbées issues de l'acétaldéhyde et de NO₂ qui conduit au nitrométhane. Ce composé réagit ensuite et conduit à la formation d'espèces isocyanates. A ce stade, le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé mais il est généralement admis que les espèces -NCO réagissent directement avec les NO_x ou sont hydrolysées en NH₃, l'ammoniac réagissant finalement avec les NO_x pour conduire à N₂.

A la lumière des mécanismes mis en jeu, une troisième partie a été consacrée à une comparaison entre l'utilisation de l'ammoniac et celle de l'éthanol pour la SCR, notamment en ce qui concerne le manque d'activité à basse température (entre 175 et 250°C). Il en est ressorti que dans le cas de la réaction de NH₃-SCR, le lien au catalyseur de DOC est trop important. En effet, ce dernier ne permet pas l'oxydation de NO en NO₂ à basse température. Or, la plupart des catalyseurs de NH₃-SCR, dont le WO₃/Ce-Zr, ne sont actifs qu'en présence de NO₂ dans cette gamme de température.

Dans le cas de l'EtOH-SCR, l'éthanol peut jouer un rôle important dans l'oxydation de NO à basse température, évitant ainsi la dépendance au DOC. Par contre, l'activité est cependant bien plus faible que celle obtenue en NH₃-SCR de 175 à 250°C. L'étape limitante est la formation des espèces C-N qui n'a pas lieu avant 250°C, et qui conduit à la formation d'espèces isocyanates puis à l'ammoniac. Il est à noter que la formation de l'ammoniac laisse penser que des mécanismes similaires d'obtention de N₂ ont lieu, que ce soit en NH₃-SCR ou en EtOH-SCR. Le manque d'activité à basse température proviendrait donc de la non-formation de NH₃ in situ généré par l'éthanol en dessous de 250°C qui ne peut donc réagir avec NO₂.

Finalement, notre idée a donc été de voir si le fait d'ajouter directement de l'ammoniac à basse température en condition d'EtOH-SCR, permettait une amélioration de l'activité de NO_x par réaction avec NO mais également NO₂. Un test préliminaire réalisé à 200°C a effectivement montré une amélioration nette de l'activité par l'ajout de 400 ppm de NH₃, avec un gain de 27% de conversion à cette température. Ce résultat permet de conclure que le catalyseur Ag/Al permet une réactivité entre NH₃ et les NO_x qui reste à approfondir et fera l'objet du chapitre suivant.

- [1] P. L. Gabrielson, « Urea-SCR in automotive applications », *Top. Catal.*, vol. 28, n° 1-4, p. 177–184, 2004.
- [2] L. Lietti et al., « Chemical, structural and mechanistic aspects on NO_x SCR over commercial and model oxide catalysts », *Catal. Today*, vol. 42, n° 1, p. 101–116, 1998.
- [3] L. Lietti et al., « Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia », *Catal. Today*, vol. 29, n° 1-4, p. 143-148, mai 1996.
- [4] M. C. Paganini, L. Dall'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, et G. Busca, « An EPR Study of the Surface Chemistry of the V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst: Redox Behaviour and State of V(IV) », *J. Catal.*, vol. 166, n° 2, p. 195-205, mars 1997.
- [5] D. M. Chapman, « Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 392, n° 1-2, p. 143-150, janv. 2011.
- [6] D. M. Chapman, « Capture of Volatilized vanadium and tungsten compounds in a selective catalytic reduction system », US 2011/0138789 A1.
- [7] I. Nova et E. Tronconi, Éd., *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts*. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [8] G. Cavataio, J. Girard, J. E. Patterson, C. Montreuil, Y. Cheng, et C. K. Lambert, « Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions », 2007.
- [9] M. Colombo, I. Nova, et E. Tronconi, « A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst », *Catal. Today*, vol. 151, n° 3-4, p. 223-230, juin 2010.
- [10] P. Granger et V. I. Parvulescu, « Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 5, p. 3155-3207, mai 2011.
- [11] A. Grossale, I. Nova, et E. Tronconi, « Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment », *Catal. Today*, vol. 136, n° 1-2, p. 18-27, juill. 2008.
- [12] P. S. Metkar, M. P. Harold, et V. Balakotaiah, « Experimental and kinetic modeling study of NH₃-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 87, p. 51-66, janv. 2013.
- [13] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, et R. L. Keiski, « The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃-SCR reaction », *Catal. Today*, vol. 100, n° 3-4, p. 217-222, févr. 2005.
- [14] T. V. Johnson, « Diesel emission control in review », *SAE Int J Fuels Lubr*, vol. 1, n° 1, p. 68–81, 2008.
- [15] P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, et P. G. Smirniotis, « Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, n° 1-2, p. 123-134, oct. 2007.
- [16] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, W. Zhao, et B. Guan, « Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO_x/TiO₂ prepared by sol-gel method », *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, n° 3, p. 488-494, juill. 2007.
- [17] T. Lin, W. Li, M. Gong, Y. Yu, B. Du, et Y. Chen, « Preparation of ZrO₂-TiO₂-CeO₂ and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH₃ », *Acta Phys.-Chim. Sin.*, vol. 23, n° 12, p. 1851–1856, 2007.
- [18] Y. Li, H. Cheng, D. Li, Y. Qin, Y. Xie, et S. Wang, « WO₃/CeO₂-ZrO₂, a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ in diesel exhaust », *Chem. Commun.*, n° 12, p. 1470, 2008.
- [19] S. Berland, Préparation, caractérisation et activité de matériaux pour la réduction des NO_x par l'ammoniac ; Association au catalyseur de stockage-réduction. Poitiers, 2011.
- [20] F. Can, S. Berland, S. Royer, X. Courtois, et D. Duprez, « Composition-Dependent Performance of Ce_xZr_{1-x}O₂ Mixed-Oxide-Supported WO₃ Catalysts for the NO_x Storage

- Reduction–Selective Catalytic Reduction Coupled Process », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 6, p. 1120-1132, juin 2013.
- [21] H. C. Yao et Y. Y. Yao, « Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage », *J. Catal.*, vol. 86, n° 2, p. 254–265, 1984.
- [22] S. H. Overbury, D. R. Huntley, D. R. Mullins, et G. N. Glavee, « XANES studies of the reduction behavior of $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ and $\text{Rh}/(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ », *Catal. Lett.*, vol. 51, n° 3, p. 133–138, 1998.
- [23] H. Vidal et al., « Redox behavior of CeO_2 – ZrO_2 mixed oxides », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 27, n° 1, p. 49-63, juin 2000.
- [24] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, et O. Touret, « Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen », *J Chem Soc Faraday Trans*, vol. 90, n° 5, p. 773-781, 1994.
- [25] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M. Huerta, et J. L. G. Fierro, « Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 337, n° 1, p. 86-96, mars 2008.
- [26] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P. M. Patterson, et B. H. Davis, « Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 303, n° 1, p. 35-47, avr. 2006.
- [27] Q. Liu, X. Dong, X. Mo, et W. Lin, « Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst », *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, n° 3, p. 268–272, 2008.
- [28] M. . Reiche, M. Maciejewski, et A. Baiker, « Characterization by temperature programmed reduction », *Catal. Today*, vol. 56, n° 4, p. 347-355, mars 2000.
- [29] D. Vermaire, « The preparation of WO_3/TiO_2 and $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and characterization by temperature-programmed reduction », *J. Catal.*, vol. 116, n° 2, p. 309-317, avr. 1989.
- [30] G. Busca, « Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, n° 1-2, p. 1-36, sept. 1998.
- [31] J. Eng et C. H. Bartholomew, « Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH₃ over H-Form Zeolites », *J. Catal.*, vol. 171, n° 1, p. 27-44, oct. 1997.
- [32] G. Qi et R. T. Yang, « Low-temperature SCR of NO with NH₃ over noble metal promoted Fe-ZSM-5 catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 100, n° 3-4, p. 243-246, avr. 2005.
- [33] B. Roudit, A. Wokaun, et A. Baiker, « Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, n° 12, p. 4577-4590, déc. 1998.
- [34] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, et J. A. Dumesic, « Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia », *J. Catal.*, vol. 151, n° 1, p. 226-240, janv. 1995.
- [35] M. P. Ruggeri, T. Sella, M. Colombo, I. Nova, et E. Tronconi, « Identification of nitrites/HONO as primary products of NO oxidation over Fe-ZSM-5 and their role in the Standard SCR mechanism: A chemical trapping study », *J. Catal.*, vol. 311, p. 266-270, mars 2014.
- [36] M. Inomata, « Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition », *J. Catal.*, vol. 62, n° 1, p. 140-148, mars 1980.
- [37] J. Odriozola, « AES and TDS study of the adsorption of NH₃ and NO on V₂O₅ and TiO₂ surfaces: Mechanistic implications », *J. Catal.*, vol. 119, n° 1, p. 71-82, sept. 1989.
- [38] V. I. Parvulescu, P. Grange, et B. Delmon, « Catalytic removal of NO », *Catal. Today*, vol. 46, n° 4, p. 233–316, 1998.
- [39] M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, et K. Tamaru, « The mechanism of the reaction between NO_x and NH₃ on V₂O₅ in the presence of oxygen », *J. Catal.*, vol. 50, n° 3, p. 441–446, 1977.

- [40] G. Centi, « Adsorption and Reactivity of No on Copper-on-Alumina Catalysts I. Formation of Nitrate Species and Their Influence on Reactivity in NO and NH₃ Conversion », *J. Catal.*, vol. 152, n° 1, p. 75-92, mars 1995.
- [41] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur, et R. J. Willey, « Adsorption, Activation, and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts », *J. Catal.*, vol. 157, n° 2, p. 523-535, déc. 1995.
- [42] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, et J. Moulijn, « Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 1, n° 4, p. 297-316, déc. 1992.
- [43] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, et M. Weibel, « NH₃-NO/NO₂ SCR for diesel exhausts after treatment: mechanism and modelling of a catalytic converter », *Top. Catal.*, vol. 42-43, n° 1-4, p. 43-46, mai 2007.
- [44] İ. A. Reşitoğlu, K. Altinişik, et A. Keskin, « The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems », *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, n° 1, p. 15-27, janv. 2015.
- [45] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, T. Burkhardt, et M. Weibel, « SCR of for diesel exhausts aftertreatment: role of in catalytic mechanism, unsteady kinetics and monolith converter modelling », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, n° 18-20, p. 5001-5006, sept. 2007.
- [46] M. Devadas et al., « Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5 », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3-4, p. 187-196, oct. 2006.
- [47] Y. H. Yeom, J. Henao, M. J. Li, W. M. H. Sachtler, et E. Weitz, « The role of NO in the mechanism of reduction with ammonia over a BaNa–Y catalyst », *J. Catal.*, vol. 231, n° 1, p. 181-193, avril 2005.
- [48] S. Yang et al., « Mechanism of N₂O Formation during the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Mn–Fe Spinel », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 17, p. 10354-10362, sept. 2014.
- [49] R. Q. Long et R. T. Yang, « Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalyst », *J. Catal.*, vol. 207, n° 2, p. 224-231, avr. 2002.
- [50] Y. Yeom, M. Li, W. Sachtler, et E. Weitz, « Low-temperature NO_x reduction with ethanol over Ag/Y: A comparison with Ag/γ-Al₂O₃ and BaNa/Y », *J. Catal.*, vol. 246, n° 2, p. 413-427, mars 2007.
- [51] A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, et D. Duprez, « High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, p. 275-289, sept. 2012.
- [52] J. Janas, W. Rojek, et S. Dzwigaj, « The influence of C1 and C2 organic reducing agents on catalytic properties of Co(II)-single site BEA zeolite in SCR of NO », *Catal. Today*, vol. 191, n° 1, p. 32-37, sept. 2012.
- [53] J. Janas, W. Rojek, T. Shishido, et S. Dzwigaj, « Selective catalytic reduction of NO on single site FeSiBEA zeolite catalyst: Influence of the C1 and C2 reducing agents on the catalytic properties », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 123-124, p. 134-140, juill. 2012.
- [54] A. Westermann, B. Azambre, et A. Koch, « Effect of Ag, Pd and Co promoters on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by ethanol over sulfated ceria-zirconia catalysts », *Catal. Today*, vol. 191, n° 1, p. 65-74, sept. 2012.
- [55] D. Worch, W. Suprun, et R. Gläser, « Fe- and Cu-oxides supported on γ-Al₂O₃ as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ethanol. Part I: catalyst preparation, characterization, and activity », *Chem. Pap.*, vol. 68, n° 9, janv. 2014.
- [56] A. Flura, « Réduction sélective catalytique des NO_x par des composés oxygénés », Poitiers, 2011.
- [57] N. A. Sadokhina et al., « Dependence of the catalytic activity of Ag/Al₂O₃ on the silver concentration in the selective reduction of NO_x with n-hexane in the presence of H₂ », *Kinet. Catal.*, vol. 53, n° 1, p. 107-116, févr. 2012.

- [58] H. Deng, Y. Yu, F. Liu, J. Ma, Y. Zhang, et H. He, « Nature of Ag Species on Ag/ γ -Al₂O₃ : A Combined Experimental and Theoretical Study », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 8, p. 2776-2784, août 2014.
- [59] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.-M. Trichard, et P. Da Costa, « On the Characterisation of Silver Species for SCR of NO_x with Ethanol », *Catal. Lett.*, vol. 128, n° 1-2, p. 25-30, mars 2009.
- [60] T. Miyadera, « Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 2, n° 2-3, p. 199-205, juin 1993.
- [61] H. He et Y. Yu, « Selective catalytic reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test », *Catal. Today*, vol. 100, n° 1-2, p. 37-47, févr. 2005.
- [62] Y. Yan, Y. Yu, H. He, et J. Zhao, « Intimate contact of enolic species with silver sites benefits the SCR of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ », *J. Catal.*, vol. 293, p. 13-26, sept. 2012.
- [63] J. Shibata, « Ag cluster as active species for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen over Ag-MFI », *J. Catal.*, vol. 222, n° 2, p. 368-376, mars 2004.
- [64] K. A. Bethke et H. H. Kung, « Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆ », *J. Catal.*, vol. 172, n° 1, p. 93-102, nov. 1997.
- [65] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, et T. Hattori, « Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, n° 1-2, p. 151-162, février 2001.
- [66] A. Satsuma, J. Shibata, A. Wada, Y. Shinozaki, et T. Hattori, « 46 In-situ UV-visible spectroscopic study for dynamic analysis of silver catalyst », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 145, Elsevier, 2003, p. 235-238.
- [67] F. Can et al., « Role of the alumina surface properties on the ammonia production during the NO_x SCR with ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts », *Catal. Today*, vol. 164, n° 1, p. 474-479, avr. 2011.
- [68] A. Sultana, M. Haneda, T. Fujitani, et H. Hamada, « Influence of Al₂O₃ support on the activity of Ag/Al₂O₃ catalysts for SCR of NO with decane », *Catal. Lett.*, vol. 114, n° 1-2, p. 96-102, avr. 2007.
- [69] Y. F. Tham, J.-Y. Chen, et R. W. Dibble, « Development of a detailed surface mechanism for the selective catalytic reduction of NO_x with ethanol on silver alumina catalyst », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 2, p. 2827-2833, 2009.
- [70] E. Seker, « The catalytic reforming of bio-ethanol over SiO₂ supported ZnO catalysts: The role of ZnO loading and the steam reforming of acetaldehyde », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 8, p. 2044-2052, avr. 2008.
- [71] F. C. Meunier, J. P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, et J. R. H. Ross, « Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over alumina and silver-alumina catalysts », *J. Catal.*, vol. 187, n° 2, p. 493-505, 1999.
- [72] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, et L. P. Breitenbach, « An ftir study of the reaction between nitrogen dioxide and alcohols », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, n° 11, p. 1199-1209, 1982.
- [73] Y. Yeom, M. Li, W. Sachtler, et E. Weitz, « A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on γ -alumina supported silver », *J. Catal.*, vol. 238, n° 1, p. 100-110, févr. 2006.
- [74] U. Bentrup, M. Richter, et R. Fricke, « Effect of H₂ admixture on the adsorption of NO, NO₂ and propane at Ag/Al₂O₃ catalyst as examined by in situ FTIR », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 55, n° 3, p. 213-220, févr. 2005.
- [75] W. L. Johnson, G. B. Fisher, et T. J. Toops, « Mechanistic investigation of ethanol SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ », *Catal. Today*, vol. 184, n° 1, p. 166-177, avr. 2012.
- [76] I. Nova, « NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments », *J. Catal.*, vol. 222, n° 2, p. 377-388, mars 2004.

- [77] K. I. Hadjiivanov, « Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy », *Catal. Rev.*, vol. 42, n° 1-2, p. 71-144, mai 2000.
- [78] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, et A. Bliiek, « Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over MnO_x/Al_2O_3 », *J. Catal.*, vol. 171, n° 1, p. 208-218, oct. 1997.
- [79] F. C. Meunier, V. Zuzaniuk, J. P. Breen, M. Olsson, et J. R. H. Ross, « Mechanistic differences in the selective reduction of NO by propene over cobalt-and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ DRIFTS study », *Catal. Today*, vol. 59, n° 3, p. 287–304, 2000.
- [80] V. A. Sadykov et al., « A role of surface nitrite and nitrate complexes in NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons under oxygen excess », *Catal. Lett.*, vol. 37, n° 3, p. 157–162, 1996.
- [81] V. Zuzaniuk, F. C. Meunier, et J. R. . Ross, « Differences in the Reactivity of Organo-Nitro and Nitrito Compounds over Al_2O_3 -Based Catalysts Active for the Selective Reduction of NO_x », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 340-353, sept. 2001.
- [82] S. Kameoka, Y. Ukisu, et T. Miyadera, « Selective catalytic reduction of NO_x with CH_3OH , C_2H_5OH and C_3H_6 in the presence of O_2 over Ag/Al_2O_3 catalyst: Role of surface nitrate species », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 3, p. 367-372, 2000.
- [83] K. Shimizu, J. Shibata, et A. Satsuma, « Kinetic and in situ infrared studies on SCR of NO with propane by silver–alumina catalyst: Role of H_2 on O_2 activation and retardation of nitrate poisoning », *J. Catal.*, vol. 239, n° 2, p. 402-409, avr. 2006.
- [84] M. Yamaguchi, I. Goto, Z. Ming Wang, et M. Kumagai, « Selective catalytic reduction of NO over Ag/Al_2O_3 : Inhibition effect by surface nitrate », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 121, Elsevier, 1999, p. 371-374.
- [85] R. Burch et al., « Exceptional activity for NO_x reduction at low temperatures using combinations of hydrogen and higher hydrocarbons on Ag/Al_2O_3 catalysts », *Top. Catal.*, vol. 30, n° 1-4, p. 19–25, 2004.
- [86] J. P. Breen et R. Burch, « A review of the effect of the addition of hydrogen in the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons on silver catalysts », *Top. Catal.*, vol. 39, n° 1-2, p. 53-58, sept. 2006.
- [87] S. T. Korhonen, A. M. Beale, M. A. Newton, et B. M. Weckhuysen, « New Insights into the Active Surface Species of Silver Alumina Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO^+ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 4, p. 885-896, févr. 2011.
- [88] K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma, et T. Hattori, « Role of Acetate and Nitrates in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 25, p. 5240-5245, juin 1999.
- [89] Y. Yu, H. He, et Q. Feng, « Novel Enolic Surface Species Formed during Partial Oxidation of CH_3CHO , C_2H_5OH , and C_3H_6 on Ag/Al_2O_3 : An in Situ DRIFTS Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 47, p. 13090-13092, nov. 2003.
- [90] M. Yamaguchi, « Decomposition of adsorbed nitromethane on [gamma]-alumina », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, n° 19, p. 3581-3586, 1997.
- [91] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, et W. K. Hall, « The Possible Role of Nitromethane in the SCR of NO_x with CH_4 over M-ZSM5 (M=Co, H, Fe, Cu) », *J. Catal.*, vol. 173, n° 2, p. 440-449, janv. 1998.
- [92] S. Tamm, H. Ingelsten, et A. Palmqvist, « On the different roles of isocyanate and cyanide species in propene-SCR over silver/alumina », *J. Catal.*, vol. 255, n° 2, p. 304-312, avr. 2008.
- [93] N. Bion, « Study by in situ FTIR spectroscopy of the SCR of NO_x by ethanol on Ag/Al_2O_3 —Evidence of the role of isocyanate species », *J. Catal.*, avr. 2003.
- [94] T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu, et T. Miyadera, « In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of surface species involved in NO_x reduction by ethanol over alumina-supported silver catalyst », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 136, n° 2, p. 203–211, 1998.

- [95] G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, et K. Mizuno, « An FTIR Study of the Species Adsorbed on a Rh/Al₂O₃ Catalyst in the Selective Reduction of NO by Propylene », *Chem. Lett.*, vol. 23, n° 11, p. 2109-2112, nov. 1994.
- [96] R. Burch, J. P. Breen, et F. C. Meunier, « 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.*, vol. 39, n° 4, p. 283-303, déc. 2002.
- [97] Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe, et K. Yoshida, « Infrared study of catalytic reduction of lean NO_x with alcohols over alumina-supported silver catalyst », *Catal. Lett.*, vol. 39, n° 3-4, p. 265-267, 1996.
- [98] D. E. Doronkin et al., « Study of the “Fast SCR”-like mechanism of H₂-assisted SCR of NO_x with ammonia over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113-114, p. 228-236, févr. 2012.
- [99] M. Richter, « The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, n° 4, p. 261-274, août 2004.
- [100] K. Shimizu et A. Satsuma, « Hydrogen assisted urea-SCR and NH₃-SCR with silver-alumina as highly active and SO₂-tolerant de-NO_x catalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 1-2, p. 202-205, nov. 2007.
- [101] A. Satsuma, J. Shibata, K. Shimizu, et T. Hattori, « Ag Clusters as Active Species for HC-SCR Over Ag-Zeolites », *Catal. Surv. Asia*, vol. 9, n° 2, p. 75-85, mai 2005.
- [102] R. Bartolomeu, C. Henriques, P. da Costa, et F. Ribeiro, « deNO_x over Ag/H-ZSM-5: Study of NO₂ interaction with ethanol », *Catal. Today*, vol. 176, n° 1, p. 81-87, nov. 2011.
- [103] M. Boutros, J.-M. Trichard, et P. Da Costa, « Effect of the Synthesis Method on Alumina Supported Silver Based Catalyst for NO_x Selective Reduction by Ethanol », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13-20, p. 1781-1785, déc. 2009.
- [104] C. Ciardelli et al., « Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, n° 1-4, p. 80-90, janv. 2007.
- [105] M. Iwasaki et H. Shinjoh, « A comparative study of “standard”, “fast” and “NO₂” SCR reactions over Fe/zeolite catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 390, n° 1-2, p. 71-77, déc. 2010.
- [106] X. Auvray, T. Pingel, E. Olsson, et L. Olsson, « The effect gas composition during thermal aging on the dispersion and NO oxidation activity over Pt/Al₂O₃ catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, p. 517-527, janv. 2013.
- [107] Y. Yu, J. Zhao, Y. Yan, X. Han, et H. He, « A cyclic reaction pathway triggered by ammonia for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136-137, p. 103-111, juin 2013.

Chapitre IV :

Etude de l'activité du catalyseur 2%Ag/Al
en (EtOH+NH₃)-SCR

IV- 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, une comparaison des procédés de NH₃-SCR et EtOH-SCR a permis d'établir les verrous pour atteindre une meilleure activité à basse température ($T < 300^{\circ}\text{C}$), pour chacun des deux réducteurs. Dans le cas de NH₃, la limitation principale réside dans l'absence de NO₂ à basse température, nécessaire à la réalisation de la réaction de Fast-SCR. Dans le cas de l'éthanol, NO₂ est formé in situ en quantité conséquente à basse température, sans que l'activité de NO_x augmente. La faible activité observée pour des températures inférieures à 250-300°C est dans ce cas attribuée essentiellement à l'absence de formation de l'intermédiaire nitrométhane, qui conduit à la génération de réducteurs telles que les espèces -NCO ou l'ammoniac. L'idée développée ici est donc de rajouter directement l'ammoniac au mélange pour contourner cette limitation, et accéder directement à la suite du mécanisme de SCR. Une contribution de la réaction de Fast-SCR peut également être attendue dès 200°C, comme présenté dans le chapitre précédent.

Dans la première partie de ce chapitre IV, l'étude de l'influence de l'ammoniac en condition de EtOH-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al₂O₃ est étendue à la gamme de température 175-500°C. Des paramètres tels que la consommation de NO₂ ou le rôle du support sont également étudiés et permettent de poser les premières bases d'un nouveau schéma réactionnel.

Les parties IV-3 à IV-5 traitent ensuite des différentes hypothèses émises pour expliquer ce gain d'activité. La première explication envisagée est la réaction de l'ammoniac avec NO et NO₂, conduisant ainsi à un mécanisme de type Fast-SCR. Cette première hypothèse a conduit à l'étude de la réaction de NH₃-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al ainsi que sur le support seul. Cependant, il sera montré que cette hypothèse ne peut expliquer la totalité du gain observé. Une deuxième hypothèse est ensuite étudiée au travers de l'étude de l'influence de l'ammoniac sur les composés organiques carbonés présents dans le milieu (éthanol, acétaldéhyde). Le but est d'identifier la possible formation d'un intermédiaire réactionnel de type imine pouvant être réactif vis-à-vis des NO_x. Une troisième hypothèse postule que l'éthanol est un pourvoyeur d'espèces hydrogènes de surface, qui permettent une réaction proche de celle connue en NH₃-SCR assistée par H₂ sur des catalyseurs argent supportés. Dans ce contexte, l'influence de H₂ sur la réaction de NH₃-SCR avec 2%Ag/Al est examinée et comparée au gain obtenu en (EtOH+NH₃)-SCR.

Après l'identification des différents processus conduisant à l'obtention de N₂ en (EtOH+NH₃)-SCR, une étude de l'adsorption de différents mélanges est réalisée par IR in situ à 200°C. L'objectif est en particulier d'étudier les différentes interactions entre NO, NO₂, NH₃, EtOH, CH₃CHO et O₂ à la surface du matériau. L'ensemble de ces études permet dans une dernière partie de proposer un schéma réactionnel global expliquant l'effet du couple de réducteur EtOH/NH₃ sur l'activité en SCR du catalyseur 2%Ag/Al.

IV- 2. Effet de l'ajout de NH₃ en EtOH-SCR sur 2%Ag/Al

IV- 2.1. Activité SCR entre 175 à 500°C

A la fin du chapitre III précédent, il a été mis en évidence une influence positive de l'ajout de NH₃ en condition de EtOH-SCR à 200°C. La Figure IV-1 ci-dessous présente les profils de conversion des NO_x obtenus de 175 à 500°C, en EtOH-SCR ainsi qu'en (EtOH+NH₃)-SCR. Pour rappel, le mélange en EtOH-SCR est constitué de 400 ppm NO, 1200 ppm EtOH, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂ soit un rapport C/N égal à 6, généralement rencontré dans la littérature. En condition de (EtOH+NH₃)-SCR, 400 ppm de NH₃ sont ajoutés au mélange précédent, ce qui correspond à un rapport α (NH₃/NO_x) égal à 1.

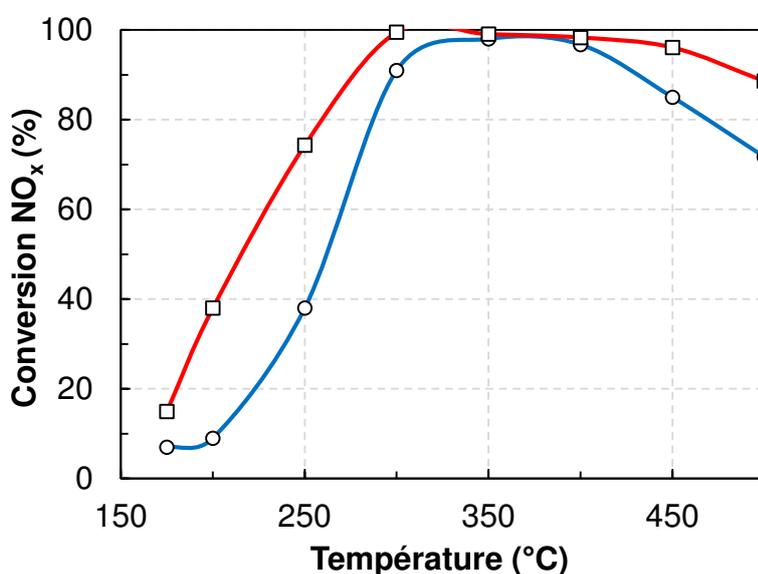


Figure IV-1. Tests de EtOH-SCR (○) et (EtOH+NH₃)-SCR (□) sur 2%Ag/Al. Conversion des NO_x en fonction de la température (NO_x = 400 ppm de NO initialement).

Comme vu dans le chapitre précédent, la conversion des NO_x est faible à basse température en EtOH-SCR (environ 9% à 200°C, courbe bleue, Figure IV-1) puis augmente rapidement pour atteindre 91% à 300°C. Cette faible conversion à $T < 300^\circ\text{C}$ est principalement due à l'étape limitante de formation de CH₃NO₂, intermédiaire clé du mécanisme de EtOH-SCR qui conduit ensuite à la formation d'ammoniac (cf. Figure III-24). Cet ammoniac, supposé réactif vis-à-vis de NO₂ est quasiment absent à $T < 250^\circ\text{C}$.

Lorsque l'on ajoute directement l'ammoniac à l'éthanol ((EtOH+NH₃)-SCR), un gain important est alors observé. La conversion des NO_x est nettement améliorée, passant de 9% à 38% à 200°C, et de 38 à 74% à 250°C (courbe rouge, Figure IV-1). Cette amélioration est également constatée après 450°C où la conversion des NO_x diminue en EtOH-SCR mais est conservée au-dessus de 85% par l'ajout d'ammoniac.

Les conversions de NH₃, NO_x et EtOH sont ensuite comparées dans la Figure IV-2, en condition Standard de (EtOH+NH₃)-SCR (NO₂/NO_x = 0). La conversion de EtOH est concomitante

avec celle des NO_x quelle que soit la température. Ceci semble indiquer que la conversion des NO_x est limitée par celle de l'éthanol et qu'elle ne peut dépasser cette dernière. A 175 et 200°C, la conversion en ammoniac suit également la même allure, suggérant une réactivité concertée entre les trois réactifs. Le rapport entre les conversions en NH₃ et NO_x est proche de 1, ce qui suggère une stœchiométrie de type SCR en condition Standard ou Fast. A partir de 250°C, la conversion en NH₃ diminue avec l'augmentation de température. Elle atteint un minima à 400°C pour ensuite augmenter à nouveau jusqu'à 500°C. Cette allure est due à l'émission de NH₃ en EtOH-SCR qui commence à 250°C (cf. Figure III-24). La valeur de conversion en NH₃ est donc « faussée » par la génération d'ammoniac in situ. Il n'est donc pas possible de connaître de manière précise la conversion exacte de NH₃ ajouté à T > 200°C.

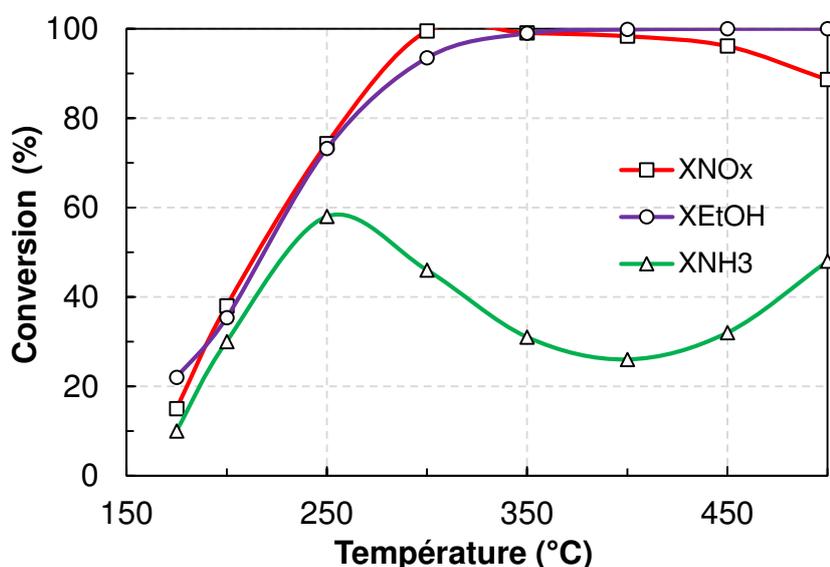


Figure IV-2. Test de (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al. Evolution des conversions des NO_x, de NH₃ et de EtOH en fonction de la température (NO_x = 400 ppm de NO initialement).

Pour conclure, l'ajout de NH₃ entraîne donc une hausse globale de l'activité SCR sur toute la gamme de température (175-500°C), comme envisagé dans le chapitre précédent. Pour rappel, les avis divergent concernant le rôle de l'ammoniac dans le mécanisme de EtOH-SCR. Pour certains, ce sont les espèces -NCO qui sont considérées comme réducteurs majoritaires des NO_x [1], [2]. Pour d'autres, les espèces -NCO sont rapidement hydrolysées en ammoniac, qui réduit ensuite les NO_x [3], [4]. Cependant, les résultats obtenus ici attestent d'une réactivité de NH₃ pour former N₂ sur le catalyseur 2%Ag/Al, ce qui confirme que NH₃ est fortement impliqué dans le mécanisme de EtOH-SCR. Néanmoins, des incertitudes demeurent, notamment en ce qui concerne une possible interaction entre l'éthanol et l'ammoniac. Cette hypothèse est développée dans la section IV-4 de ce chapitre. La suite de cette étude s'intéresse tout d'abord la réactivité de NO₂ et NO en (EtOH+NH₃)-SCR.

IV- 2.2. Distributions de NO et NO₂ en EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR

Afin d'examiner la réactivité de l'ammoniac vis-à-vis de NO et NO₂, une comparaison de la distribution des NO_x obtenue en EtOH-SCR et en (EtOH+NH₃)-SCR est réalisée sur la Figure IV-3 ci-dessous. N₂O n'est pas présenté dans cette figure car il est peu formé, aussi bien en EtOH-SCR qu'en (EtOH+NH₃)-SCR. En EtOH-SCR, 6 ppm de N₂O sont enregistrés entre 250 et 500°C tandis qu'un maximum de 11 ppm est enregistré à 450°C en condition de (EtOH+NH₃)-SCR.

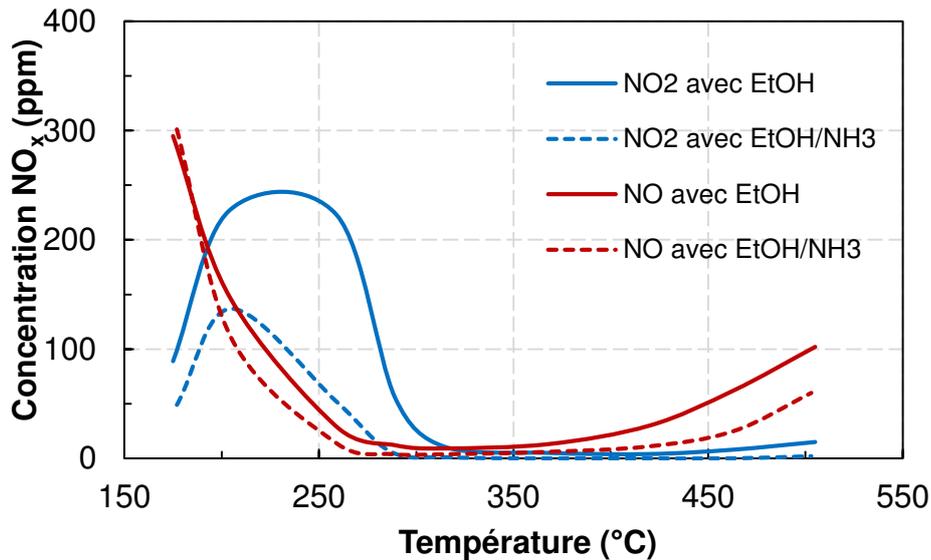


Figure IV-3. Comparaison des concentrations en NO et NO₂ en fonction de la température, en condition de EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR.

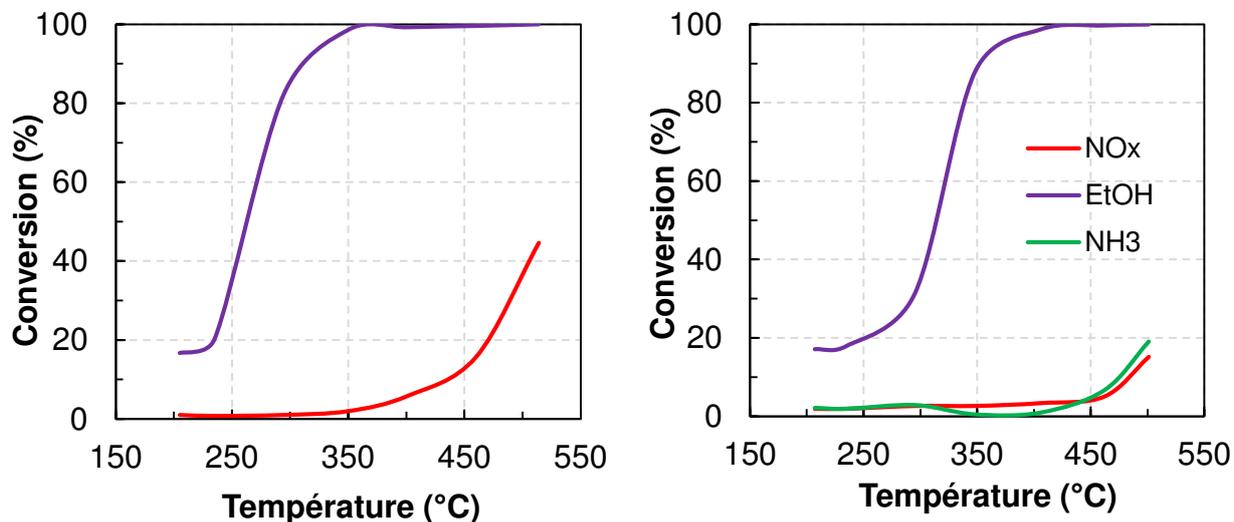
Au premier abord, le gain en conversion des NO_x généré par l'ajout d'ammoniac est principalement en lien avec une consommation supplémentaire de NO₂ (courbe bleue en pointillé). A 200°C, la concentration en NO₂ passe d'environ 230 ppm à 130 ppm par l'ajout d'ammoniac. A 250°C, cet écart est encore plus conséquent avec une consommation supplémentaire proche de 160 ppm. Ce résultat était attendu dans la mesure où notre hypothèse de départ, appuyée par la littérature, prévoyait une réactivité élevée entre NO₂ et NH₃ dans le mécanisme de EtOH-SCR. Il est intéressant de noter qu'après ajout d'ammoniac, il reste encore une concentration importante de NO₂ qui n'a pas réagi.

Une consommation supplémentaire de NO est également avérée lors de l'ajout de NH₃ mais dans une moindre mesure. Environ 30 et 20 ppm de NO sont consommés à 200 et 250°C respectivement. La consommation de NO étant bien plus faible que celle de NO₂, la stœchiométrie de la réaction de Fast-SCR n'est donc pas respectée. Ce n'est donc pas la réaction majoritaire.

La partie suivante développe les résultats des tests catalytiques obtenus sur support seul, afin de déterminer le rôle de l'argent dans cette nouvelle réactivité.

IV- 2.3. **Activité du support Al₂O₃ en EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR**

Afin de déterminer le rôle du support alumine sur le gain d'activité, une comparaison des activités obtenues sur le support seul en EtOH-SCR (Figure IV-4A) et en (EtOH+NH₃)-SCR (Figure IV-4B) a été réalisée.



Figures IV-4. Tests de EtOH-SCR (A) et (EtOH+NH₃)-SCR (B) sur support Al₂O₃. Evolution des conversions NO_x, NH₃, EtOH en fonction de la température.

En EtOH-SCR, comme vu dans le chapitre III, les NO_x ne sont convertis qu'à haute température ($T > 350^{\circ}\text{C}$) sur Al₂O₃. A 515°C, 40% de NO_x sont ainsi convertis. A cette température, environ 150 ppm de NO sont également oxydés en NO₂ (cf. Annexe IV-1). La conversion en EtOH est quant à elle totale à partir de 350°C. Pour rappel, la majeure partie de l'éthanol est converti en éthylène par déshydratation sur les sites acides de Lewis de l'alumine. A partir de 400°C, CO est également formé.

L'ajout de NH₃ (Figure IV-4B) entraîne une baisse de la réduction des NO_x. A 500°C, la conversion des NO_x n'atteint que 15%, avec 7 ppm de NO₂ formés à haute température. La conversion en NH₃ mesurée suit la conversion des NO_x, suggérant une réaction de type Standard-SCR entre les deux composés. La conversion en EtOH, quant à elle, est décalée vers les plus hautes températures. En effet, la conversion en EtOH n'atteint 100% qu'à partir de 400°C, contre 350°C en EtOH-SCR. Cependant, l'éthylène reste le seul produit d'oxydation partielle jusqu'à 450°C (cf. Annexe IV-2). Le CO qui sort à partir de 400°C en EtOH-SCR (voir chapitre III, partie III.3.3.2), sort en plus faible quantité en présence de NH₃. On peut par exemple noter une concentration supérieure à 700 ppm de CO en EtOH-SCR à 500°C contre seulement 50 ppm en présence de NH₃.

Finalement, il apparaît que l'ammoniac inhibe la déshydratation de l'éthanol sur les sites acides de l'alumine ainsi que l'oxydation de NO qui conduit à la formation de N₂ à plus haute température. Il a par ailleurs été expliqué dans la littérature que la formation de NO₂ sur Al₂O₃ provenait de l'adsorption de NO sous forme de nitrites, suivie d'une réaction avec un oxygène activé en surface du support à haute température [5]. Ceci suggère donc que l'adsorption de l'ammoniac rentre en

compétition avec l'adsorption de l'éthanol mais aussi avec NO, ce qui est logique étant donné le caractère basique de NH₃.

Ces résultats impliquent donc que le support seul ne permet pas le gain de conversion obtenu en (EtOH+NH₃)-SCR avec le catalyseur 2%Ag/Al. Au contraire, une inhibition due à l'ammoniac est observée. L'argent a donc une fonction importante qui reste à déterminer. Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire d'étudier la réaction de réduction des NO_x par l'ammoniac (en absence d'éthanol). Dans un premier temps, il s'agit d'évaluer le catalyseur 2% Ag/Al en NH₃-SCR.

IV- 3. Propriétés catalytiques du 2%Ag/Al en NH₃-SCR

Une étude de la réactivité entre l'ammoniac et les NO_x est réalisée, afin de déterminer si le gain d'activité observé par l'ajout de NH₃ ((EtOH+NH₃)-SCR) est dû à une réactivité parallèle au mécanisme de EtOH-SCR, ou s'il y a une interaction entre l'éthanol et l'ammoniac.

IV- 3.1. NH₃-SCR avec NO seul (condition Standard)

En condition de Standard-SCR, le mélange réactionnel comprend 400 ppm NO, 400 ppm NH₃, 8% H₂O, 10% O₂, 10% CO₂ complétés par N₂. La Figure IV-5 présente les profils de conversion des NO_x et NH₃ obtenus en fonction de la température sur le catalyseur 2%Ag/Al.

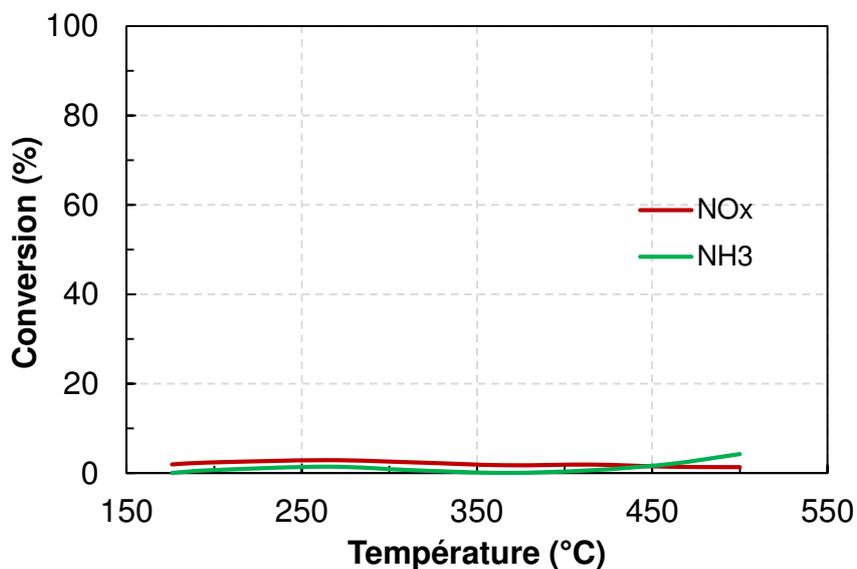


Figure IV-5. Test de NH₃-SCR en condition Standard (NO = 400 ppm) sur 2%Ag/Al. Conversions des NO_x et de NH₃ en fonction de la température.

Aucune conversion des NO_x n'est constatée sur la gamme de température étudiée. Ainsi, la réaction de NH₃-SCR en condition Standard n'a pas lieu sur ce catalyseur, en accord avec la littérature [6] [7]. Ce résultat montre donc l'effet de synergie du couple EtOH/NH₃ dans le gain d'activité constaté en Figure IV-1. Il permet également d'apporter un élément au mécanisme d'obtention de N₂ en EtOH-SCR. En effet, dans le Chapitre III, des divergences concernant l'étape finale d'obtention de N₂ ont été mises en évidence (réactivité espèces -NCO ou NH₃ et type de réaction). Le résultat obtenu ici élimine donc les réactions de Slow et de Standard-SCR du schéma réactionnel de EtOH-SCR. Cependant, il a été constaté une légère conversion de NO_x sur l'alumine seule en (EtOH+NH₃)-SCR liée à la conversion de NH₃, à T > 450°C (Figure IV-4B). L'éthanol doit donc permettre l'activation de l'ammoniac pour cette réaction.

Dans le chapitre précédent, il a été montré qu'en présence d'éthanol une partie du NO est oxydée en NO₂ dès les basses températures. Il est possible que NO₂ généré in situ soit capable d'amorcer la réaction de NH₃-SCR, au contraire de NO. L'effet du rapport NO₂/NO_x sur la réaction de NH₃-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al fait donc l'objet de la partie suivante.

IV- 3.2. Effet du rapport NO₂/NO_x entrant

Afin de vérifier une possible réactivité entre NO₂ et l'ammoniac, avec ou sans NO, des tests de NH₃-SCR ont été réalisés en condition de Fast-SCR (NO₂/NO_x = 0,5) et de NO₂-SCR (NO₂/NO_x = 1).

IV- 3.2.1. NO₂/NO_x = 0,5

La Figure IV-6 présente les conversions NO_x et NH₃ en condition de Fast-SCR (200 ppm NO + 200 ppm NO₂), ainsi que le rapport NO₂/NO_x de sortie en fonction de la température de réaction.

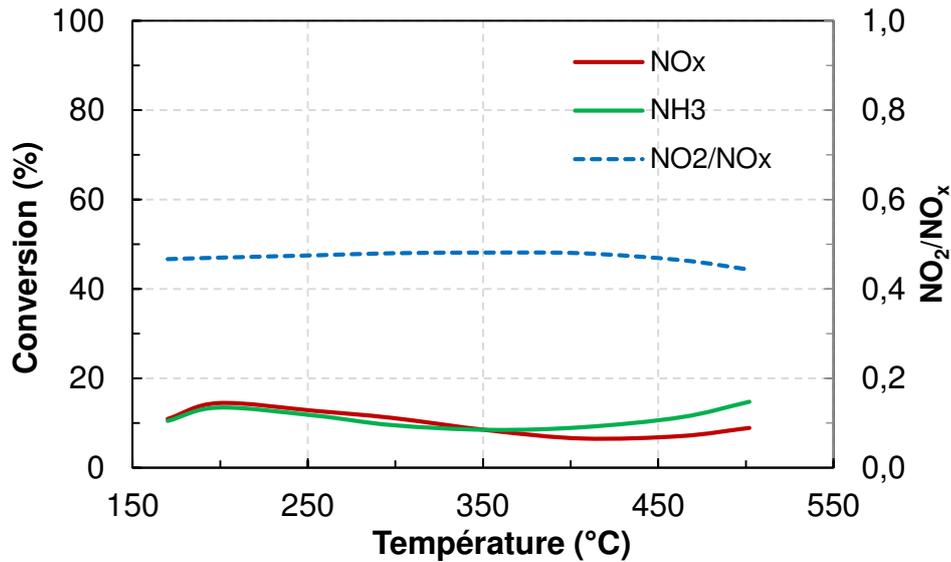
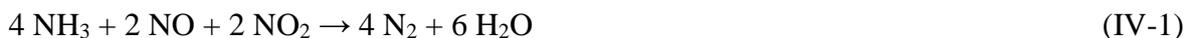


Figure IV-6. Test de NH₃-SCR en condition Fast (NO = NO₂ = 200 ppm) sur 2%Ag/Al. Conversions des NO_x et de NH₃, et évolution du rapport NO₂/NO_x en fonction de la température.

Premièrement, une réactivité de NO_x est observée en présence du mélange NO + NO₂, avec environ 10% de conversion dès 175°C. Cette conversion des NO_x atteint son maximum à 200°C, avec 14% de conversion. Elle diminue ensuite légèrement jusqu'à 450°C (7%) avant de remonter légèrement à 500°C (9%). De manière globale, la conversion affichée reste limitée entre 7 et 14% sur la gamme de température étudiée. Ce comportement quasi linéaire, également constaté par Doronkin et al. [8], semble indiquer une activité totale des sites actifs dès 175°C, ou bien un empoisonnement des sites, limitant ainsi la conversion. Il est à noter que Doronkin et al. ont également observé ce comportement sur Ag/ZrO₂.

La conversion en NH₃ suit étroitement la conversion des NO_x de 175 à 400°C, avec un ratio α proche de 1. Ce dernier indique la probable réaction de Fast-SCR rappelée ci-dessous :



Le rapport NO₂/NO_x mesuré en sortie de réacteur conforte cette idée. En effet, dans cette même gamme de température, ce rapport reste très proche de 0,5, indiquant la conversion d'une même quantité de NO et de NO₂, en accord avec la stœchiométrie de la réaction de Fast-SCR.

Au-delà de 400°C, la conversion en NH₃ devient supérieure à celle des NO_x, pour atteindre 15% à 500°C, contre 9% pour les NO_x. Le rapport NO₂/NO_x est également impacté puisqu'il diminue

légèrement, jusqu'à 0,44 à 500°C. L'explication la plus probable est que la réaction d'oxydation de l'ammoniac en NO se produit, augmentant ainsi la quantité de NO et diminuant le rapport NO₂/NO_x.



IV- 3.2.2. NO₂/NO_x = 1

Dans la Figure IV-7 sont présentés les résultats du test de NH₃-SCR avec uniquement NO₂ comme NO_x en entrée (conversions NO_x et NH₃, ainsi que le rapport NO₂/NO_x en sortie).

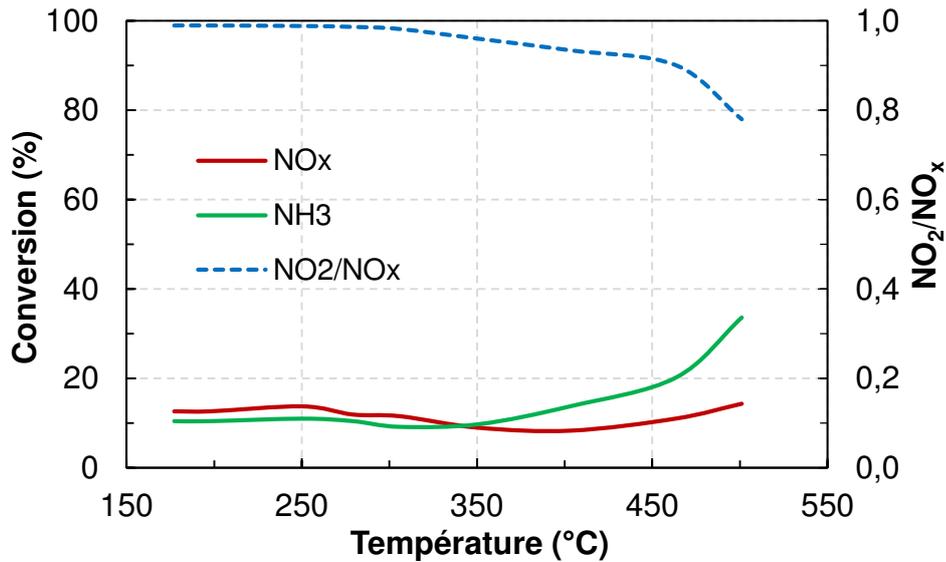


Figure IV-7. Test de NH₃-SCR avec uniquement NO₂ comme NO_x introduits (NO₂ = 400 ppm) sur 2%Ag/Al. Conversions des NO_x et de NH₃, évolution du rapport NO₂/NO_x en fonction de la température.

De même qu'en condition de Fast-SCR, une certaine activité de NO_x est constatée avec NO₂ uniquement. La conversion des NO_x, comprise entre 8 et 14% est proche de celle rencontrée avec un rapport (NO₂/NO_x)_{entrée} égal à 0,5. Une stœchiométrie de type NO₂-SCR pourrait être attendue, NO étant absent du mélange initial. La réaction de NO₂-SCR, de rapport α proche de 1,3, est rappelée par l'équation ci-après :



La conversion en NH₃ observée reste presque égale à la conversion des NO_x de 175 à 350°C. Le rapport α ne correspond donc pas à 1,3, comme attendu pour la réaction entre NO₂ et NH₃. Il est donc probable que NO₂ soit partiellement réduit en NO pour conduire à une réaction de type Fast-SCR. Notons toutefois que pour ce test, la quantité initiale de NH₃ injectée est égale à celle de NO₂.

Au-delà de 350°C, la conversion en NH₃ est supérieure à la conversion des NO_x. Cet effet est nettement plus significatif avec NO₂ uniquement (34% de conversion à 500°C) qu'avec (NO₂/NO_x)_{entrée} = 0,5. Le rapport (NO₂/NO_x)_{sortie} reste égal à 1 jusqu'à 350°C, et diminue ensuite fortement pour atteindre 0,78 à 500°C, montrant l'apparition de NO non converti. Ceci conforte

l'idée selon laquelle une partie de NH₃ est oxydée en NO au-delà de 350°C, selon l'équation (IV-2).

Ces mesures apportent également une réponse à la perte d'activité de NO_x obtenue en EtOH-SCR à T > 400°C. En effet, une perte d'activité est observée aux hautes températures, comme rapportée dans la Figure IV-1. Dans le chapitre III, une étude de la distribution des réactifs et produits de réactions en EtOH-SCR a montré que la concentration en NO, qui est proche de 0 ppm à 350°C augmente à nouveau à partir de 400°C. Ainsi, l'oxydation de l'ammoniac généré in situ est probablement responsable de la formation de NO à haute température. Il est à noter que N₂O est détecté en faible concentration après 400°C dans ces conditions. A 450 et 500°C, 8 et 13 ppm de N₂O sont respectivement détectés, qui proviennent probablement de l'oxydation de l'ammoniac.

IV- 3.2.3. Activité du support Al

Afin de déterminer le rôle de l'argent sur la réactivité entre NH₃ et les NO_x, un test de NH₃-SCR avec 400 ppm de NO₂ a également été réalisé sur le support seul (alumine vieillie à 700°C). De la même manière que sur le catalyseur 2%Ag/Al, le profil de conversion des NO_x stagne, mais cette fois-ci autour de 17% (cf. Annexe A.IV-3), ce qui représente en moyenne 5% de conversion des NO_x supplémentaires. Ceci met en évidence que la réaction de SCR est réalisée sur le support uniquement, sans influence de l'argent. Cependant, il a été vu dans le chapitre précédent (III.3.2.2) que l'ajout d'argent entraînait une diminution du nombre de sites acides de Lewis. Il est donc probable que ce soit ces derniers qui permettent la réaction entre NH₃ et NO₂ pour conduire à N₂, alors que la présence de l'argent a un effet inhibiteur.

IV- 3.3. Conclusion

En conclusion, il y a donc bien une synergie entre l'éthanol et l'ammoniac permettant l'amélioration de l'activité de NO_x. L'éthanol permet l'oxydation de NO en NO₂ sur l'argent. NO₂ réagit ensuite avec NH₃ (avec NO ou seul) uniquement sur le support, pour conduire à N₂. Cependant, que ce soit avec un mélange NO + NO₂ ou NO₂ seul, la conversion maximale obtenue en NH₃-SCR ne dépasse pas 14% sur le catalyseur 2%Ag/Al (Figures IV-6 et IV-7). Pour expliquer cette faible activité, deux explications sont alors possibles : (i) un empoisonnement du support par l'accumulation de nitrates et/ou (ii) un nombre peu élevé de sites actifs. Quoi qu'il en soit, le gain d'activité que procure l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR dépasse largement les conversions observées en NH₃-SCR (Figure IV-1). A 200°C, l'ajout d'ammoniac en (EtOH+NH₃)-SCR entraîne 29% de conversion des NO_x supplémentaires tandis qu'à 250°C, ce gain est égal à 36%. Cette réactivité entre NH₃ et NO/NO₂ n'explique donc qu'en partie le gain de conversion obtenu en (EtOH+NH₃)-SCR. Une autre interaction entre l'éthanol et NH₃, directe ou indirecte, est donc impliquée dans ce gain de conversion supplémentaire.

IV- 4. Interactions entre l'ammoniac, l'éthanol et ses sous-produits carbonés

Avec l'objectif d'expliquer le gain de conversion obtenu par l'ajout de l'ammoniac en EtOH-SCR sur Ag/Al, une étude de la possible interaction entre NH₃, l'éthanol et ses sous-produits carbonés a été réalisée. Notre hypothèse est qu'un intermédiaire de type C-N pourrait être formé par réaction avec l'ammoniac, conduisant à un nouveau réducteur de type imine par exemple. Ce produit pourrait être un intermédiaire réactif vis-à-vis des NO_x et ainsi favoriser l'obtention de N₂ à basse température (T < 300°C).

IV- 4.1. Influence de NH₃ sur la conversion de l'éthanol et la distribution des sous-produits carbonés

La conversion en EtOH ainsi que la distribution des sous-produits carbonés sont présentées dans la Figure IV-8 en fonction de l'ajout ou non de NH₃ dans le mélange réactionnel.

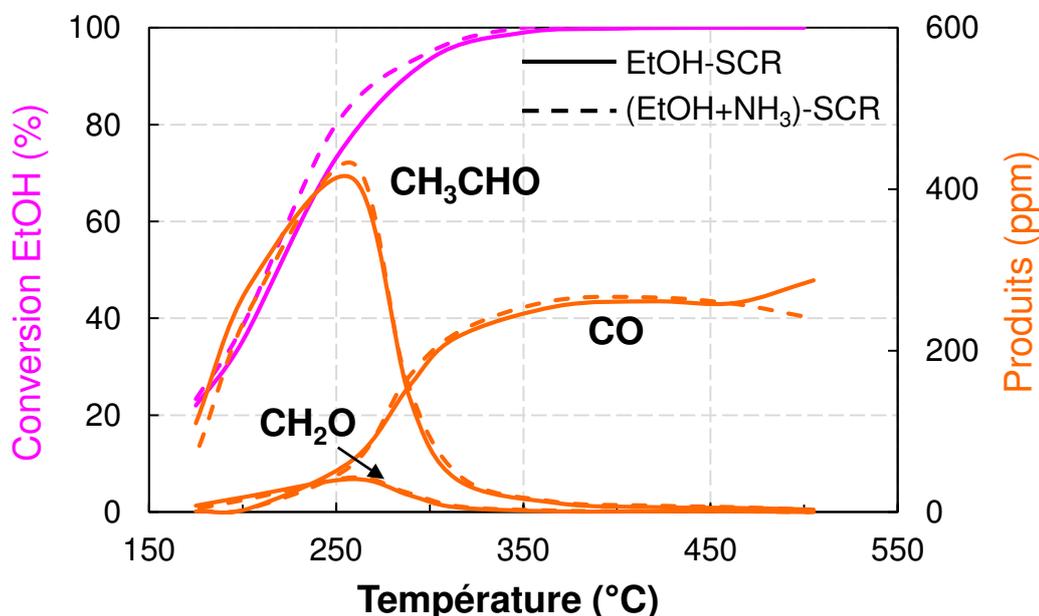


Figure IV-8. Influence de l'ajout de NH₃ sur la conversion de EtOH et la distribution des produits carbonés (EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al).

En EtOH-SCR, comme déjà décrit dans le chapitre III section 3.3.3, le sous-produit principal de l'oxydation partielle de l'éthanol à basse température est l'acétaldéhyde, avec un maximum de 420 ppm vers 260°C. CH₂O, considéré comme produit de l'oxydation de l'acétaldéhyde [5], [9] est également observé, mais à des teneurs ne dépassant pas 50 ppm. A partir de 300°C, le sous-produit majoritaire devient CO, dont la concentration atteint un palier autour de 260 ppm à partir de 350°C.

En présence de NH₃, aucune différence notable n'est observée. La conversion en EtOH demeure inchangée. Il n'y a donc a priori aucune interaction entre l'ammoniac et l'éthanol. En ce qui concerne les sous-produits d'oxydation partielle de l'éthanol, que ce soit l'acétaldéhyde, CO ou le formaldéhyde, le constat est identique.

Ce résultat est assez surprenant puisque les résultats précédents ont montré l'intérêt d'avoir la présence simultanée de l'éthanol et de l'ammoniac dans le mélange réactionnel pour l'obtention de ce gain d'activité. De plus, l'étude de l'influence de l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR sur l'alumine (section IV-2.3) a permis de mettre en évidence une compétition d'adsorption entre NH₃, EtOH et NO sur les sites acides de Lewis, ce qui devrait normalement permettre d'observer une différence. Pour approfondir ces résultats, la possible interaction entre l'éthanol et l'ammoniac a également été étudiée en absence de NO_x.

IV- 4.2. Tests d'oxydation de EtOH, NH₃ et EtOH/NH₃ (en absence de NO_x)

La Figure IV-9 présente les valeurs de conversion en éthanol et ammoniac en fonction du réducteur introduit. Dans ces conditions, le mélange ne contient pas de NO_x et comprend 10% O₂, 10% CO₂ et 8% H₂O complétés par N₂ et soit 400 ppm NH₃ ; soit 1200 ppm EtOH ; soit 400 ppm NH₃ + 1200 ppm EtOH.

En absence de NO_x, lorsque l'on ajoute NH₃ à EtOH, le profil de conversion de l'éthanol est similaire à celui obtenu avec l'éthanol seul. Cependant, il est à noter qu'à T < 300°C, la conversion en EtOH est plus faible qu'en présence de NO_x (Figure IV-8). Cette observation est attribuable au fait qu'en absence de NO, il n'y a pas réactivité entre NO et EtOH pour conduire à la formation de NO₂.

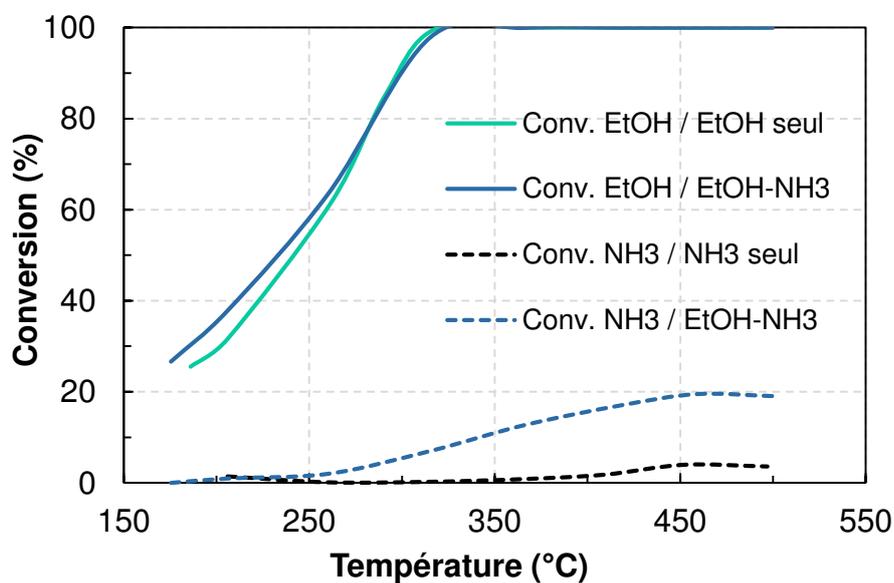


Figure IV-9. Tests d'oxydation de EtOH, NH₃ et EtOH/NH₃ (sans NO_x) sur 2%Ag/Al. Evolution de la conversion en éthanol en fonction de la température, seul ou en présence d'ammoniac. Evolution de la conversion en NH₃ en fonction de la température, seul ou en présence de EtOH.

Si l'ajout de NH₃ n'affecte pas significativement l'oxydation de l'éthanol, une différence nette est observée en ce qui concerne les profils de conversion en NH₃. Lors du test d'oxydation de NH₃ seul, une faible concentration de NH₃ est oxydée, à partir de 400°C (courbe noire en pointillé). Cependant, la présence d'éthanol dans le milieu engendre une conversion importante de

l'ammoniac, dès 250°C. Cette conversion atteint un palier de 20% à 450°C, ce qui représente environ 80 ppm. Une faible concentration en NO est enregistrée à $T > 400^\circ\text{C}$ (environ 10 ppm à 500°C), ce qui suppose que l'ammoniac est principalement oxydé en N₂ ou bien qu'un composé contenant de l'azote autre que N₂O ou HNCO (également détectables) soit formé.

La Figure IV-10 compare les profils de concentration en acétaldéhyde, lors de l'oxydation de l'éthanol, avec ou sans apport de NH₃. De 175°C à 250°C, les profils de concentration sont équivalents. Toutefois, à partir de 250°C, la concentration en CH₃CHO diminue nettement en présence de NH₃.

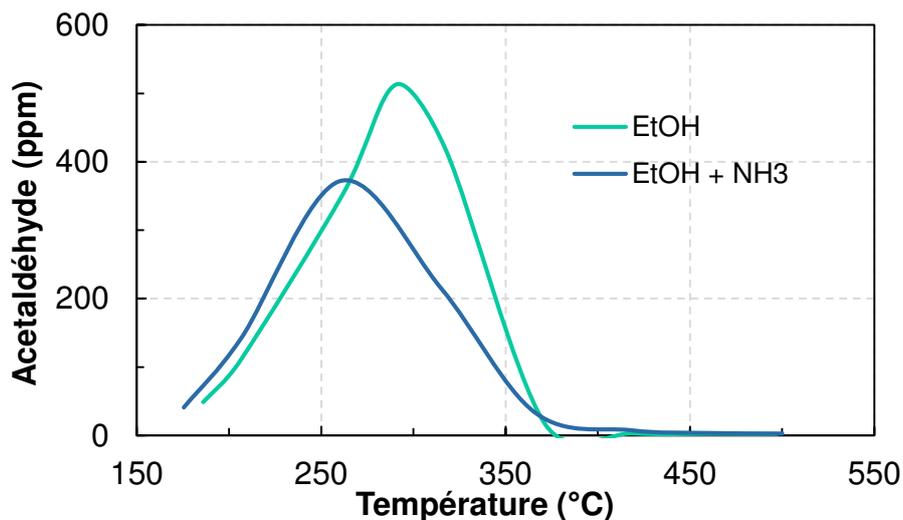


Figure IV-10. Tests d'oxydation de EtOH et EtOH/NH₃ sur 2%Ag/Al. Evolution de la concentration en acétaldéhyde lors de l'oxydation de l'éthanol, en présence ou non d'ammoniac.

Au regard de ces résultats, il est possible de se demander pourquoi aucune différence de concentration en acétaldéhyde n'a été observée en présence de NO_x (tests de EtOH-SCR et de (EtOH+NH₃)-SCR, Figure IV-8). Cette influence de l'ammoniac qui entraîne une baisse de concentration de CH₃CHO n'a lieu qu'en absence de NO_x et à partir de 250°C. Or, en EtOH-SCR comme en (EtOH+NH₃)-SCR, la concentration en acétaldéhyde chute après 250°C, lorsque le processus de réduction des NO_x commence (formation de nitrométhane). Il est donc probable que cette réactivité NO_x-CH₃CHO cache l'effet constaté dans la Figure IV-10.

Compte tenu de ces résultats, la suite de l'étude porte sur la possible formation d'un intermédiaire de type C-N en lien avec l'acétaldéhyde.

IV- 4.3. Réactivité de l'acétaldéhyde en SCR et en test d'oxydation

IV- 4.3.1. Hypothèse d'un intermédiaire de type imine par réaction entre NH₃ et l'acétaldéhyde

Une hypothèse pouvant expliquer l'émission plus faible d'acétaldéhyde en présence de NH₃ serait la formation d'une imine, en l'occurrence l'éthanimine CH₃CH=NH, comme schématisé

dans la Figure IV-11 et la réaction (IV-4). De nombreux travaux font état de la formation de cette espèce par réaction entre un aldéhyde et de l'ammoniac [10]-[13].

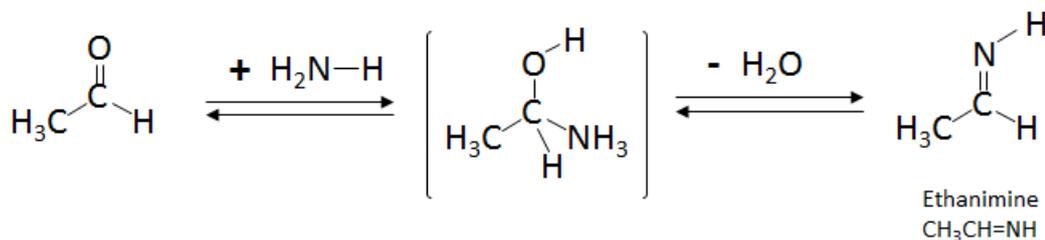
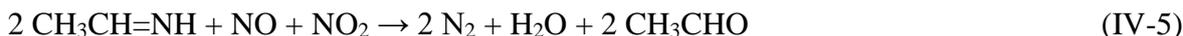


Figure IV-11. Réaction de formation de l'éthanimine

Cette imine, très réactive, est ensuite supposée réagir avec NO et NO₂ pour donner N₂ et reformer l'acétaldéhyde par la même occasion (réaction IV-5). Cette boucle pourrait alors expliquer le fait qu'aucun changement dans les produits carbonés ne soit constaté lors de l'ajout de NH₃ en EtOH-SCR. Elle pourrait également expliquer une partie du gain d'activité supplémentaire obtenu par l'ajout de NH₃, les NO_x étant réduits via cette réaction (IV-5).



Cependant il faut noter que la réactivité entre NH₃ et l'acétaldéhyde n'est observé qu'entre 260 et 360°C (Figure IV-10), impliquant la formation de cet intermédiaire uniquement dans cette plage de température. Or, l'effet bénéfique de l'ammoniac est présent sur une plus large gamme, dès 175°C. De plus, après 400°C, il n'y a plus d'acétaldéhyde dans le milieu, alors que la conversion en ammoniac est au-dessus de 15%. Cela ne peut donc être la seule explication à une augmentation de la réduction des NO_x.

Pour vérifier tout de même cette hypothèse d'un intermédiaire imine, une étude de la réactivité directe entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac a été réalisée. Pour cela, la solution aqueuse d'éthanol a été remplacée par une solution contenant l'acétaldéhyde dilué, afin d'obtenir une concentration proche de 1200 ppm en mélange gazeux. Une analyse fine des produits de réaction a été réalisée par spectrométrie de masse, afin de constater ou non la présence d'intermédiaires de type C-N. L'éthanimine (CH₂CH=NH) est le principal produit recherché, bien que d'autres composés le soient également. C'est le cas de l'acétamide (CH₃CONH₂) et de l'éthylamine (CH₃CH₂NH₂). Plusieurs scans avec m/z allant de 1 à 200 ont été réalisés avec différentes compositions de mélanges gazeux, répertoriées dans la Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Compositions des mélanges gazeux analysés par spectrométrie de masse, lors de tests de SCR et d'oxydation de CH₃CHO (avec ou sans apport de NH₃) sur 2%Ag/Al.

Test catalytique	CH ₃ CHO (ppm)	NH ₃ (ppm)	NO (ppm)	Gaz de fond
1- Oxydation CH ₃ CHO	1200			
2- Oxydation CH ₃ CHO + NH ₃	1200	400		10% O ₂ , 8% H ₂ O,
3- CH ₃ CHO-SCR	1200		400	10% CO ₂ , N ₂
4- (CH ₃ CHO + NH ₃)-SCR	1200	400	400	

Aucun fragment lié à une possible présence de l'éthanimine n'a été observée sur le scan complet. Toutefois, une difficulté provient des masses correspondantes à l'imine : N₂, CO₂ et l'eau peuvent perturber le signal, les masses pouvant être confondues. Dans le cas de l'éthanimine, les premiers fragments visibles sont présents à des m/z allant de 26 à 28, avec le fragment CH=NH⁺ qui présente la plus forte intensité du spectre à m/z 28, comme N₂ [11]. D'autres fragments, moins intenses, devraient également être détectables pour des m/z allant de 38 à 43, comme le fragment CH₃C=NH⁺ à m/z 42. Or, plusieurs fragments liés au CO₂ sont également visibles dans ce domaine de masse.

La composition du mélange a donc été allégée par le retrait du CO₂ afin de constater ou non la présence de fragments de l'éthanimine, sans succès. Cependant, il reste difficile d'affirmer qu'il n'est pas produit, ce composé étant très instable dès température ambiante et donc difficilement décelable dans nos conditions opératoires.

L'étude de la réactivité de l'acétaldéhyde en SCR avec et sans NH₃ devrait permettre de conclure sur cette possibilité d'un intermédiaire imine.

IV- 4.3.2. Activité deNO_x en CH₃CHO-SCR et (CH₃CHO+NH₃)-SCR

L'influence de l'ajout de l'ammoniac a été étudiée pour la réduction des NO_x par l'acétaldéhyde. Les mélanges utilisés correspondent aux lignes 3 et 4 du Tableau IV-1. Les résultats de conversion des NO_x de ces deux tests sont présentés dans la Figure IV-12.

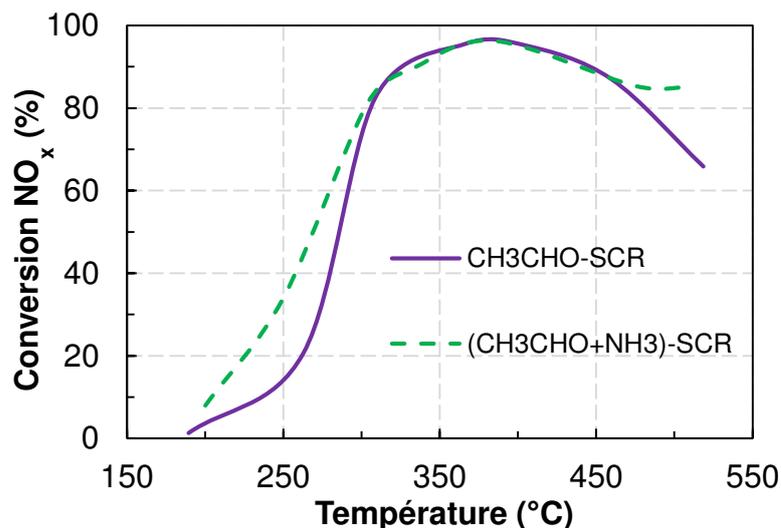


Figure IV-12. Tests de CH₃CHO-SCR et de (CH₃CHO+NH₃)-SCR avec NO_x = 400 ppm de NO sur 2%Ag/Al. Conversion des NO_x en fonction de la température.

Dans le cas du test de CH₃CHO-SCR, la conversion des NO_x est inférieure à 10% jusqu'à 250°C. Elle augmente alors rapidement jusqu'à atteindre 80% à 300°C. Un maximum de 96% est atteint entre 380 et 390°C, puis la conversion chute aux plus hautes températures. La conversion des NO_x étant égale à 38% à 250°C en condition de EtOH-SCR, la réaction de SCR semble donc décalée vers les plus hautes températures avec l'acétaldéhyde seul.

L'ajout de l'ammoniac entraîne à nouveau une conversion supplémentaire, comme vu en condition de EtOH-SCR. Ce gain est principalement constaté entre 175 et 300°C, avec une amélioration notable de 20% à 200°C. L'efficacité de NO_x est également améliorée après 450°C. Par comparaison avec les résultats obtenus par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR, il est possible d'affirmer que l'ammoniac réagit préférentiellement lorsque l'éthanol est présent plutôt que l'acétaldéhyde. A titre de comparaison, le gain de conversion généré par l'ammoniac peut atteindre jusqu'à 36% avec l'éthanol, contrairement à l'acétaldéhyde.

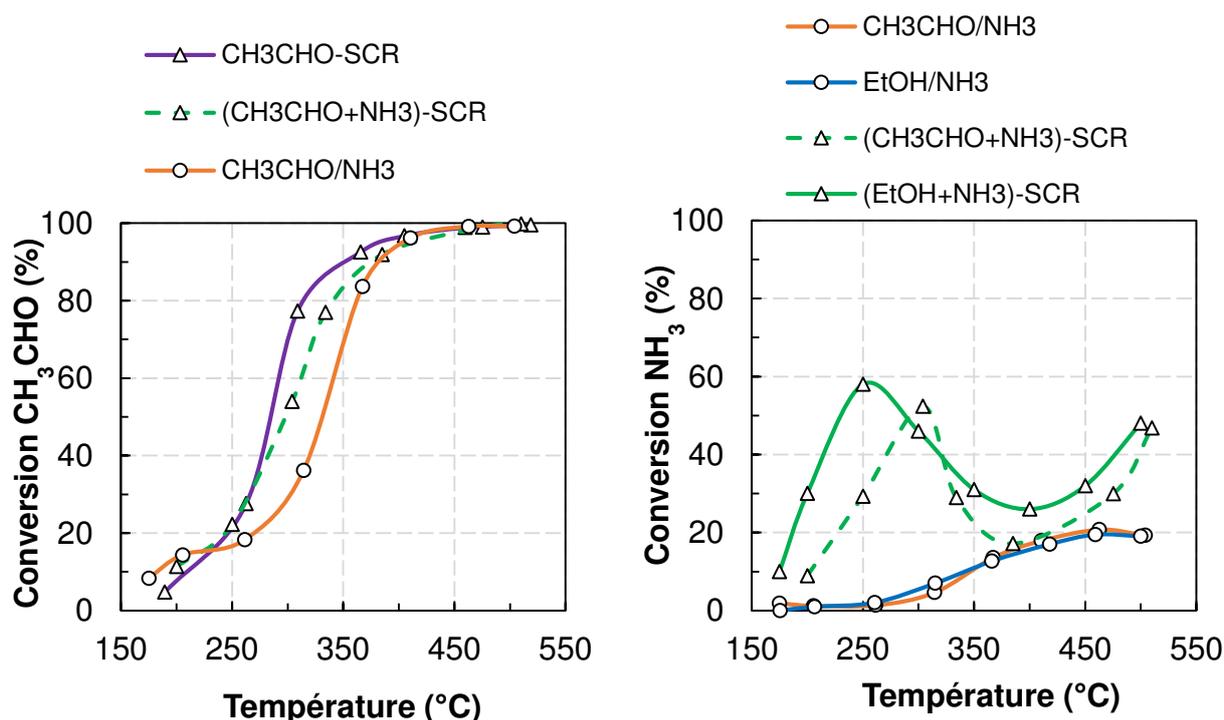
De la même manière qu'avec l'éthanol, du CO et du formaldéhyde sont produits, ce qui confirme l'idée que ces produits proviennent de l'oxydation partielle de l'acétaldéhyde plutôt que de celle de l'éthanol, comme expliqué dans le chapitre précédent. Il n'y a cependant pas d'autre composé carboné qui pourrait indiquer une réactivité différente de celle énoncée en EtOH-SCR. Du côté des composés azotés, NH₃ est également produit (cf. Annexe A.IV-4) à partir de 250°C, au moment même où la conversion augmente. Ceci soutient le mécanisme de formation de N₂ via la formation d'intermédiaires de type C-N entre les NO_x adsorbés et les espèces acétates et énoliques adsorbées provenant de l'acétaldéhyde.

En CH₃CHO-SCR, une partie de NO est également oxydé en NO₂, avec un maximum de concentration de NO₂ égal à 200 ppm vers 260°C (cf. Annexe A.IV-4). Comme dans le cas de l'éthanol, l'ajout d'ammoniac en présence d'acétaldéhyde influe considérablement sur cette concentration, avec un maximum qui chute aux alentours de 70 ppm. A T < 350°C, seule une partie du NO₂ est consommée, ce qui confirme que ce n'est pas l'étape d'oxydation de NO qui est limitante.

Pour conclure, l'ajout d'ammoniac entraîne un gain d'activité supplémentaire qui reste cependant moins élevé que celui observé en présence d'éthanol. Il reste à étudier la conversion des deux réducteurs utilisés, afin de déterminer une possible réactivité entre les deux protagonistes.

IV- 4.3.3. Comparaison des conversions de l'acétaldéhyde et de l'ammoniac

Dans la Figure IV-13A sont représentées les conversions en CH₃CHO, suivant trois conditions différentes : en CH₃CHO-SCR, en (CH₃CHO+NH₃)-SCR, et en oxydation de CH₃CHO/NH₃ en absence de NO_x (1200 ppm d'acétaldéhyde, 400 ppm d'ammoniac, 10% O₂, 10% CO₂ et 8% H₂O). Le premier constat est que chaque profil est différent. La conversion de l'acétaldéhyde est la plus favorisée en CH₃CHO-SCR. L'ajout d'ammoniac entraîne une baisse de la conversion de 250 à 400°C. Ce résultat est en désaccord avec l'hypothèse émise dans la partie IV-4.3.1 postulant une réaction entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac pour former un intermédiaire de type C-N. Or, il apparaît ici que l'ammoniac inhibe en partie la conversion de l'acétaldéhyde entre 250 et 400°C. Ce résultat suggère donc plutôt une compétition d'adsorption entre les deux réactifs, comme déjà mis en évidence sur l'alumine (partie IV-2.3). Lorsque NO est absent, l'oxydation de l'acétaldéhyde en présence de NH₃ est également décalée vers les plus hautes températures, ce qui appuie l'hypothèse d'une compétition entre les deux réducteurs (courbe orange).



Figures IV-13. A : Conversions en acétaldéhyde en fonction de la température en condition de CH₃CHO-SCR, de (CH₃CHO+NH₃)-SCR et d'oxydation du couple CH₃CHO/NH₃ sur 2%Ag/Al. **B :** Conversions en ammoniac en fonction de la température, en condition de CH₃CHO-SCR, de (CH₃CHO+NH₃)-SCR et d'oxydation des couples CH₃CHO/NH₃ et EtOH/NH₃ sur 2%Ag/Al.

Dans la Figure IV-13B sont représentées les conversions en NH₃, suivant quatre conditions différentes : en (EtOH+NH₃)-SCR, en (CH₃CHO+NH₃)-SCR, en oxydation de CH₃CHO/NH₃ et

en oxydation de EtOH/NH₃. La comparaison de la conversion en ammoniac en (EtOH+NH₃)-SCR et (CH₃CHO+NH₃)-SCR est intéressante, puisqu'elle indique une conversion plus élevée en présence d'éthanol à T < 300°C. La présence de l'acétaldéhyde est donc moins efficace pour l'activation de la SCR entre NH₃ et les NO_x, ce qui infirme une fois de plus l'hypothèse de formation d'un réducteur entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac.

Il est également intéressant d'examiner l'influence du mélange CH₃CHO/NH₃ ou EtOH/NH₃ sur la conversion de l'ammoniac. Précédemment (Figure IV-9), il avait été montré en présence d'éthanol une oxydation de NH₃, en N₂ uniquement. De manière surprenante, le profil de conversion de NH₃ obtenu en oxydation du mélange CH₃CHO-NH₃ (Figure IV-13B) est identique. C'est donc en présence d'éthanol ou d'acétaldéhyde que NH₃ est converti sur le catalyseur 2% Ag/Al (NH₃ n'est quasiment pas converti sans réducteur supplémentaire, Figure IV-9).

Ces éléments permettent d'apporter une explication supplémentaire sur la réactivité en EtOH-SCR ainsi qu'en (EtOH+NH₃)-SCR. En effet, ces résultats montrent que le catalyseur permet l'oxydation de l'ammoniac en N₂ (réaction IV-6) seulement en présence d'un réducteur additionnel : C₂H₅OH ou CH₃CHO.



Il est donc établi qu'à partir de 250°C, la présence de HC permet possiblement la SCO de l'ammoniac formé, sans SCR avec les NO_x présents. Que ce soit avec l'aldéhyde ou l'alcool, cette conversion commence à 250°C, au moment où la conversion en HC progresse fortement. Ainsi, l'apparition de cette réaction pourrait être liée au changement d'état d'oxydation de l'argent procuré par l'oxydation des HC.

IV- 4.4. Conclusion

Pour conclure, cette partie montre qu'il y a bien des interactions entre NH₃ et les composés carbonés du mélange, EtOH et CH₃CHO plus précisément. Cependant, aucune réaction directe n'a pu être mise en évidence (Figures IV-8 et IV-13A), ce qui semble exclure l'hypothèse de la formation d'un réducteur de type C-N pour expliquer le gain d'activité observé en (EtOH+NH₃)-SCR. Les tests de (CH₃CHO+NH₃)-SCR ont également montré un gain supplémentaire de conversion des NO_x obtenu par l'ajout de NH₃, qui reste toutefois modéré en comparaison de celui obtenu avec l'éthanol. Ces résultats laissent donc penser que le gain observé en (EtOH+NH₃)-SCR provient majoritairement de l'éthanol, sans réaction directe avec ce dernier.

A basse température (T < 250°C), l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde est la seule réaction supplémentaire en lien avec la présence de EtOH. Cette réaction revient à une déshydrogénation, ce qui amène à l'hypothèse développée dans la partie suivante.

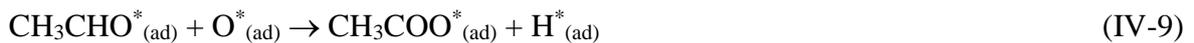
IV- 5. Interactions entre NH₃ et les espèces H* de surface provenant de l'oxydation de l'éthanol

Dans la partie IV-3 de ce chapitre, il a été constaté une activité (limitée) entre NH₃ et les NO_x sur le catalyseur 2% Ag/Al. Toutefois, la réaction n'a lieu que lorsque NO₂ est présent dans le milieu et ne peut pas expliquer à elle seule le gain d'activité observé lors de l'ajout de NH₃ en EtOH-SCR. Dans la partie IV-4 précédente, le possible rôle de l'éthanol ou de ses sous-produits carbonés (CO, C₂H₄, CH₃CHO, CH₂O) dans ce gain a été examiné. Mis à part une compétition d'adsorption entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac, aucune interaction permettant une activité de NO_x n'a été constatée. Il reste cependant un élément qui n'a pas été étudié.

Lors de l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde (à basse température), une première étape consiste en une dissociation de l'éthanol en une espèce éthoxyde de surface et un proton H* adsorbé en surface du matériau. Une deuxième déshydrogénation de l'espèce éthoxyde permet la formation de l'acétaldéhyde et la libération d'un autre proton H* [14].



L'acétaldéhyde, lors de son adsorption à la surface du matériau, conduit également à la formation d'espèces H* en plus des acétates de surface.



L'éthanol apporte donc indirectement une quantité importante de protons de surface H*.

En 2004, Richter et al. ont montré pour la première fois que l'ajout de 1% de H₂ en NH₃-SCR sur catalyseurs de type Ag/Al permettait une augmentation considérable de l'activité de NO_x, cette dernière passant de 0 à 95% dès 200°C [6]. Cet effet a également été constaté par Shimizu et Satsuma, avec cette-fois ci deux fois moins de H₂ (5000 ppm), et toujours une activité importante [7]. Peu de travaux ont été consacrés à l'élucidation du mécanisme de (H₂+NH₃)-SCR. D'autres études ont aussi montré l'effet bénéfique que procure H₂ en HC-SCR sur matériaux à base d'argent, supporté sur Al₂O₃ ou zéolithe [15]–[18]. Cependant, les avis divergent sur le rôle de l'hydrogène. Pour certains, H₂ influe directement sur le degré d'oxydation de l'argent et permet l'activation de ce dernier pour la réaction entre NH₃ et NO [19], [20]. Pour d'autres, l'activité de NO_x provient de la capacité de l'hydrogène à réduire les nitrates en surface de l'alumine en nitrites, plus réactives vis-à-vis du réducteur (NH₃ dans notre cas) [21], [22].

L'idée principale développée dans cette partie est d'évaluer le rôle possible des espèces H* générées in situ jusque-là oubliées du mécanisme d'EtOH-SCR. Pour cela, les espèces H* supposées formées en (EtOH+NH₃)-SCR seront remplacées par du dihydrogène H₂.

IV- 5.1. Activité du 2%Ag/Al en (H₂+NH₃)-SCR

Avant d'effectuer une comparaison des couples de réducteurs H₂/NH₃ et EtOH/NH₃, une première étude est consacrée à l'établissement de l'activité en (H₂+NH₃)-SCR sur Al₂O₃ et sur le

catalyseur 2%Ag/Al. Notons ici qu'aucune efficacité de NO_x n'est observée en absence de NH₃ de 175 à 500°C (en H₂-SCR).

IV- 5.1.1. (H₂+NH₃)-SCR sur support

Les tests réalisés sur l'alumine seule ont pour but de déterminer si H₂ a un impact direct sur l'activité de NO_x du support. Un test a été réalisé avec un mélange gazeux comprenant 400 ppm H₂, 400 ppm NO, 400 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂. Les résultats du test (cf. Annexe A.IV-5) ne révèlent aucune activité SCR entre NO et NH₃ en présence de H₂. Ce résultat est identique à celui obtenu en NH₃-SCR sans H₂ (cf. partie IV-3.1). Il est à noter que le rapport NO₂/NO_x reste également nul, donc l'hydrogène ne permet pas non plus l'oxydation de NO sur le support.

Un test de (H₂+NH₃)-SCR avec 400 ppm de NO₂ à l'entrée a également été réalisé sur alumine (cf. Annexe A.IV-6). Aucune activité SCR ou redox supplémentaire par rapport à celle obtenue en NH₃-SCR sur alumine n'est mise en évidence (Figure IV-7).

Ainsi, de manière générale, H₂ n'a aucune influence sur la réactivité du support seul.

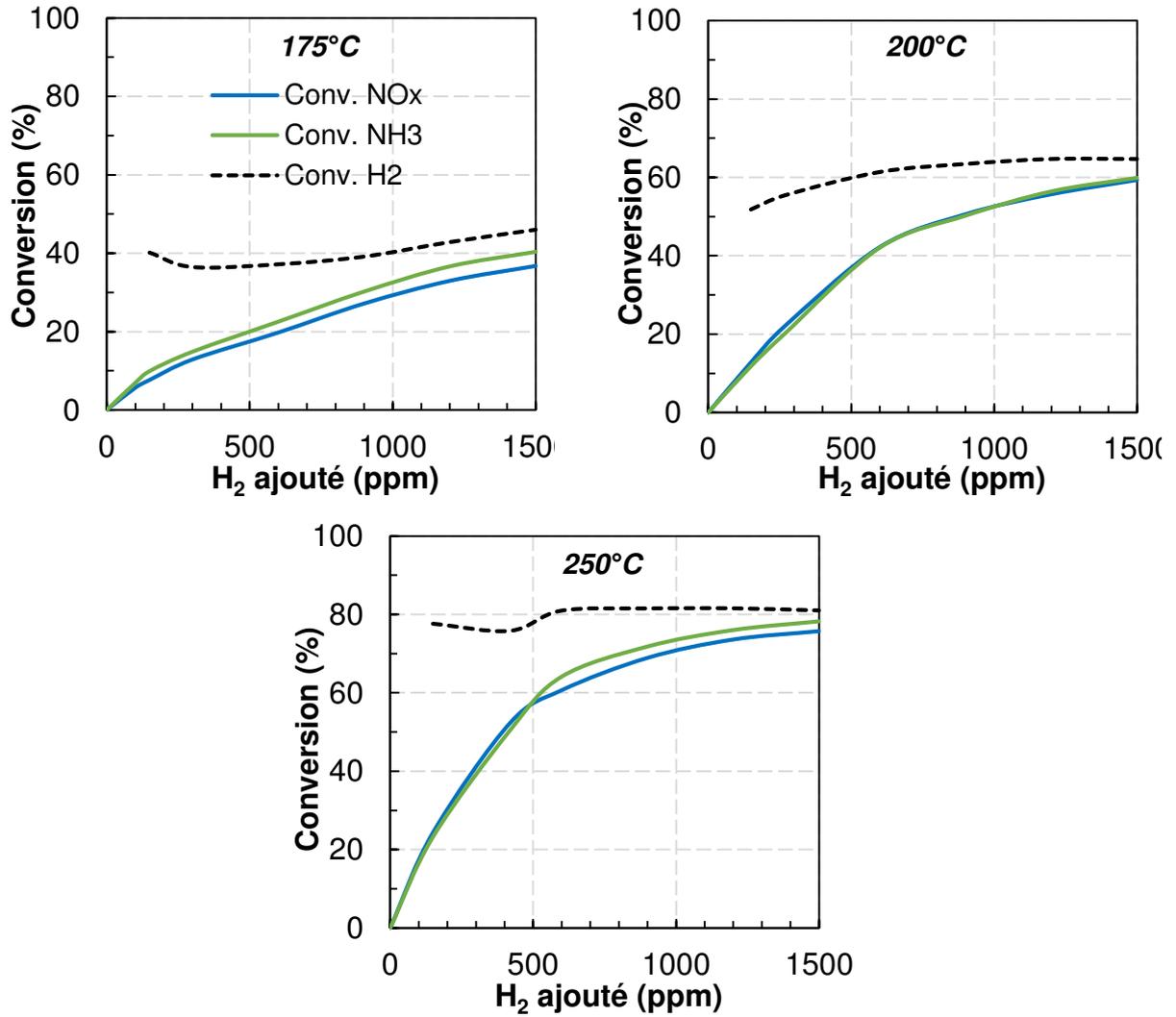
IV- 5.1.2. (H₂+NH₃)-SCR en condition Standard sur 2% Ag/Al

Des tests de NH₃-SCR assistés par H₂ ont été réalisés à 175, 200 et 250°C (domaine de température pour lequel l'ajout de NH₃ a le plus d'impact sur la conversion des NO_x en (EtOH+NH₃)-SCR). Le mélange initial comprend 400 ppm NO, 400 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂. Pour chaque température, de l'hydrogène est ajouté de manière progressive, pour une concentration allant de 0 à 1500 ppm. Les conversions des NO_x et de NH₃ correspondantes sont présentées dans les Figures IV-14A, IV-14B et IV-14C, ainsi que la conversion de H₂.

a) Conversions des NO_x et de NH₃

Pour les trois températures étudiées, la quantité de H₂ ajoutée a une forte influence sur les conversions des NO_x et de NH₃. A 175°C, la conversion des NO_x passe de 0 à 37% après ajout de 1500 ppm de H₂. A 200°C, la conversion atteint 42 et 60% avec respectivement 600 et 1500 ppm de H₂. A 250°C, l'effet de l'ajout de H₂ est encore plus prononcé, avec une conversion passant de 0% en absence d'hydrogène, à 76% en présence de 1500 ppm de H₂. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de H₂ sur la SCR de NO par NH₃. Avec 40% de conversion des NO_x en condition Standard à 175°C, ce procédé peut être considéré comme un des plus efficaces à basse température, mais nécessite l'ajout de quantités importantes de H₂.

Les Figures IV-14 montrent aussi que, dans la gamme de température étudiée, plus la température est élevée, plus l'effet de l'ajout de H₂ est important. Pour chaque température, il est également intéressant de constater que la conversion en NH₃ est très proche de la conversion des NO_x et ce, quelle que soit la concentration de H₂.



Figures IV-14. Tests de NH₃-SCR assistés par H₂ avec NO_x = 400 ppm de NO sur 2%Ag/Al. Evolution des conversions de NO_x, de NH₃ et de H₂ en fonction de la température à 175°C (A), 200°C (B) et 250°C (C).

b) Conversion de H₂ en (H₂+NH₃)-SCR

Dans le but d'estimer la quantité de H₂ consommée pendant les tests, un spectromètre de masse a été relié à la sortie du montage. Dans les Figures IV-14 sont également représentés les profils de conversion de H₂ par rapport à la quantité initialement ajoutée. Quelle que soit la quantité de H₂ ajoutée dans le milieu, pour chaque température, la conversion de H₂ est quasiment constante.

Pour chaque température, la proportion de H₂ consommé apparaît donc proportionnelle à celle injectée. Des pourcentages moyens de H₂ consommé déduits sont regroupés dans le Tableau IV-2, en fonction de la température. A 175°C, seulement 43% de H₂ ajouté est consommé, contre 81% à 250°C. Ainsi, plus la température est élevée, plus la proportion de H₂ consommé est importante.

Tableau IV-2. Pourcentage moyen de H₂ consommé en fonction de la température.

Température (°C)	Pourcentage moyen de H ₂ consommé (%)
175	43
200	64
250	81

Pour chaque température, la conversion NO_x obtenue semble atteindre un palier de conversion quand la concentration de H₂ ajoutée approche les 1500 ppm. Les conversions obtenues pour 1500 ppm de H₂ ajouté sont étrangement similaires à la conversion de H₂ déterminée pour chaque température. Il semble donc que la conversion NO_x soit limitée par le maximum de H₂ également converti.

c) Effet de H₂ sur l'oxydation de NO

Lors des tests de (H₂+NH₃)-SCR en condition Standard, quelques ppm de NO₂ sont détectés en sortie de réacteur (cf. Annexe A.IV-7), ce qui nous conduit à nous intéresser aux propriétés d'oxydation de NO en présence de H₂.

La Figure IV-15 présente le rapport NO₂/NO_x en fonction de la température et de la présence ou non de 400 ppm de H₂ dans le mélange (400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂). Sans hydrogène, le rapport NO₂/NO_x est nul, signe que NO₂ n'est pas formé. Par contre, l'ajout de 400 ppm de H₂ entraîne une oxydation conséquente de NO en NO₂. Le rapport NO₂/NO_x atteint 0,17 dès 175°C et un maximum de 0,3 est observé à 300°C. Ce rapport diminue alors lentement jusqu'à atteindre 0,16 à 500°C. Cet effet a déjà été démontré dans la littérature [5], [19], [23]. Johnson et al. ont également montré qu'en EtOH-SCR, une partie de l'oxydation de NO provient de la déshydrogénation de l'éthanol et de la capacité de ces protons formés en surface de l'argent à réduire les nitrates en surface de l'alumine [24]. Ce travail montre ainsi que l'oxydation de l'éthanol apporte des espèces H^{*}, très réactives vis-à-vis des autres espèces présentes en surface du matériau.

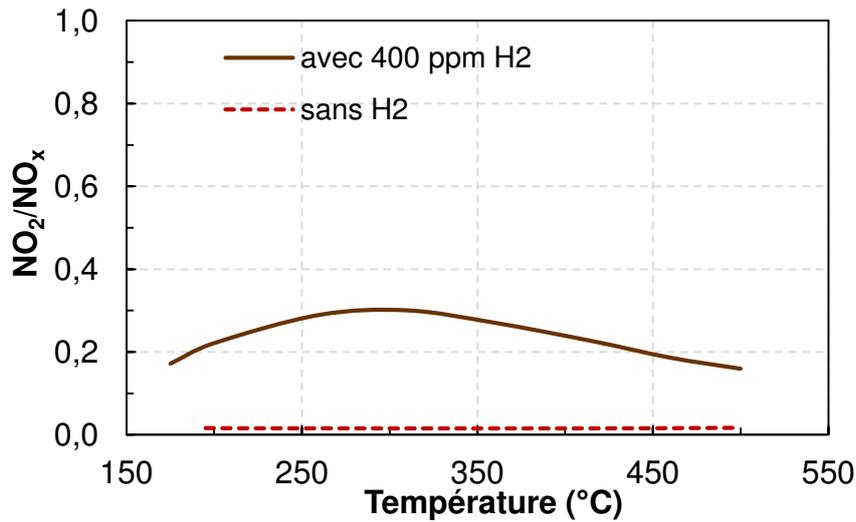


Figure IV-15. Test d'oxydation de NO en présence de 400 ppm de H₂ ou non sur 2%Ag/Al. Evolution du rapport NO₂/NO_x en fonction de la température.

Au regard de la Figure IV-15 et de la stœchiométrie 1-1 entre l'ammoniac et les NO_x consommés en (H₂+NH₃)-SCR (Figures IV-14A, B et C), il est possible d'imaginer que l'hydrogène permette finalement la réalisation d'un mécanisme de type « Fast-SCR », comme décrit dans le chapitre précédent (partie III.2.5) :



L'absence de NO₂ dans les produits de réaction, en condition de (H₂+NH₃)-SCR avec 400 ppm de NO et un ratio 1-1 entre NH₃ et les NO_x pourrait indiquer que le NO₂ formé est totalement réduit par la réaction de Fast-SCR. Cependant différents éléments montrent que la réalité est plus complexe :

- A 175°C, NO₂/NO_x = 0,15 (Figure IV-15) : selon la réaction de Fast-SCR, la conversion de NO_x possible est de 30%. Or, pour 400 ppm de H₂, la conversion des NO_x atteint environ 15% (Figure IV-14A). NO₂ serait donc réduit en plus grande quantité que NO ;
- A 200°C, NO₂/NO_x = 0,22 (Figure IV-15) : selon la réaction de Fast-SCR, la conversion de NO_x est de 44%. Or, pour 400 ppm H₂, la conversion des NO_x mesurée est approximativement égale à 32% (Figure IV-14B), ce qui induit la même conclusion qu'à 175°C ;
- A 250°C, NO₂/NO_x = 0,28 (Figure IV-15) : selon la réaction de Fast-SCR, la conversion de NO_x est de théoriquement 56%. Or, pour 400 ppm H₂, la conversion des NO_x mesurée est approximativement égale à 50% (Figure IV-14C)

Au final, tout le NO₂ « produit » ne sert pas à faire la SCR. La production de NO₂ observée sur la Figure IV-15 est supérieure à la quantité théorique de NO₂ utilisée (en respectant la stœchiométrie de la Fast-SCR), donnant lieu à la conversion des NO_x enregistrée Figure IV-14 pour 400 ppm de H₂ ajoutés (surtout à 175 et 200°C). De plus, dans le cas idéal ou NO₂/NO_x = 0,5 en entrée, une conversion maximale des NO_x de seulement 15% a été enregistrée (en NH₃-SCR sans H₂ cf. IV-3.2.1).

Ainsi le rôle de l'hydrogène dans le processus de réduction des NO_x ne peut pas se limiter à la formation de NO₂. L'étude de la réaction en (H₂+NH₃)-SCR en condition de Fast peut éclairer ces interrogations.

IV- 5.1.3. (H₂+NH₃)-SCR en condition Fast sur 2% Ag/Al

La réaction en (H₂+NH₃)-SCR en condition de Fast permet l'apport d'informations supplémentaires (cf. Annexes A.IV-8 et 9). Il en ressort que la présence de NO + NO₂ à l'entrée permet une conversion des NO_x plus élevée, en comparaison des résultats obtenus avec NO seul. A 175 et 200°C, la conversion est en moyenne supérieure de 15 à 20%, ce qui ressemble au profil de conversion NO_x obtenu en NH₃-SCR (sans H₂) en condition Fast. Contrairement, à la stœchiométrie 1-1 entre l'ammoniac et les NO_x consommés en (H₂+NH₃)-SCR en condition Standard, en condition Fast, la conversion de NH₃ est globalement plus élevée que la conversion des NO_x pour chaque température, l'écart de conversion s'agrandissant avec l'augmentation de la concentration en H₂.

L'évolution du rapport NO₂/NO_x a également été évaluée (cf. Annexe A.IV-9). Ce rapport est, quelle que soit la température, supérieur à 0,5, ce qui traduit une réduction plus élevée de NO que NO₂. A priori, l'ammoniac réagit donc préférentiellement avec NO plutôt que NO₂ en présence de H₂, même si la présence de NO₂ dans le mélange réactionnel permet une amélioration de l'activité de NO_x.

IV- 5.1.4. Bilan

Suivant ces résultats, il est possible d'émettre l'hypothèse suivante : l'ajout d'hydrogène permet principalement l'activation de la réaction de Standard-SCR entre NH₃ et NO. NO₂ possiblement formé dans le milieu est quant à lui consommé en parallèle par une réaction de Fast-SCR, sans forte influence de H₂. En effet, il a été montré dans la partie IV-3.2, que la réaction de Fast-SCR permettait une conversion des NO_x proche de 15% sur le catalyseur Ag/Al, ce qui est proche du gain apporté par la présence de NO₂ en plus de NO en NH₃-SCR assisté par H₂. De plus, il a été montré que l'activité en Fast-SCR n'avait aucun lien avec la présence de l'argent, le support seul permettant une conversion similaire au catalyseur 2%Ag/Al. Or, H₂ est activé par l'argent, comme explicité dans la littérature [8], [20], [25]. Il semble donc que H₂ n'ait pas d'influence sur la réduction de NO₂. C'est ce que confirment les tests de (H₂+NH₃)-SCR sur alumine, en présence de NO₂ (cf. partie IV-5.1.1). Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Satokawa et al. [17]. Ces derniers ont également mis en évidence le même effet promoteur de H₂ sur l'oxydation de NO. Cependant, dans le cas du réducteur C₃H₈, la présence de NO₂ dans le mélange initial en C₃H₈-SCR assisté par H₂ ne permet pas une meilleure activité. Ces résultats montrent une fois de plus que l'espèce la plus réactive pour la réduction par NH₃ n'est pas NO₂ sur les matériaux de type Ag/Al, mais probablement une espèce activée en surface du catalyseur, probablement de type nitrate/nitrite.

IV- 5.2. Comparaison (H₂+NH₃)-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR

Le paragraphe précédent a montré, comme attendu, l'effet bénéfique de l'hydrogène sur l'activité du matériau 2%Ag/Al en NH₃-SCR. Le but est ici de relier cette propriété au gain procuré par l'ammoniac en EtOH-SCR. Plus précisément l'objectif est d'examiner la possibilité que ce gain provienne en partie des espèces H* apportées par l'oxydation partielle de l'éthanol. Pour cette étude, trois températures ont été choisies : 175, 200 et 250°C. Tout d'abord, il s'agit d'estimer la quantité de « H₂ » potentiellement produite durant le test de EtOH-SCR.

IV- 5.2.1. Estimation de « H₂ » formé en EtOH-SCR

Pour rappel, la réaction d'oxydation partielle de l'éthanol conduisant à l'acétaldéhyde est décrite par deux étapes successives de déshydrogénation :



Suivant les réactions (IV-7) et (IV-8), il est établi qu'un équivalent d'éthanol oxydé en acétaldéhyde permet la libération de deux H* de surface, ce qui correspond à un équivalent de H₂ « activé ». Le Tableau IV-3 ci-dessous répertorie les valeurs de concentrations de H₂ déduites de cette équivalence. A 200°C, 270 ppm d'acétaldéhyde sont par exemple formés, ce qui correspond à la possible libération de 270 ppm de H₂ (soit 540 ppm de H*).

Dans la partie IV-5.1.2, il a été montré qu'une partie du H₂ ajoutée dans le mélange initial n'est pas consommée. Pour évaluer le rôle des espèces H* sur le gain d'activité obtenu en (EtOH+NH₃)-SCR, il est important d'effectuer une comparaison H*/H₂ à iso teneur en espèces réactives. Connaissant le pourcentage de conversion de H₂ à chaque température (Tableau IV-2), la concentration de H₂ à ajouter est calculée afin d'obtenir une quantité identique d'espèces hydrogène activées. A 200°C par exemple, 61% de H₂ est converti, donc activé. En utilisant ce pourcentage, il est déduit qu'il faut ajouter 420 ppm de H₂ pour avoir un équivalent de 270 ppm de H₂ « activé ».

Tableau IV-3. Estimation de la quantité de H₂ à ajouter en NH₃-SCR par détermination de la quantité d'espèce H* potentiellement formée par déshydrogénation de EtOH en CH₃CHO en condition de EtOH-SCR sur 2%Ag/Al.

T (°C)	CH ₃ CHO formé en EtOH/SCR (ppm)	Eq. H ₂ « activé » formé (ppm)	Quantité H ₂ à ajouter en NH ₃ -SCR (ppm)
175	100	100	230
200	270	270	420
250	420	420	520

IV- 5.2.2. Comparaison des gains procurés par NH₃ en EtOH-SCR et H₂ en NH₃-SCR

Une fois la quantité de H₂ à ajouter en NH₃-SCR calculée, les tests correspondants ont été effectués et le gain de conversion des NO_x en NH₃-SCR assisté par H₂ a été comparé au gain d'activité obtenu par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR. La Figure IV-16 ci-dessous présente ces résultats à 175, 200 et 250°C. Pour rappel, le gain de conversion des NO_x que procure l'ammoniac en EtOH-SCR (vert) est obtenu avec un mélange contenant 1200 ppm EtOH, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂ auxquels sont ajoutés 400 ppm NH₃. Pour les tests de NH₃-SCR assisté par H₂ (bleu), le mélange comprend 400 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O, N₂ et une quantité H₂ déterminée dans le Tableau IV-3 ci-dessus en fonction de la température de réaction.

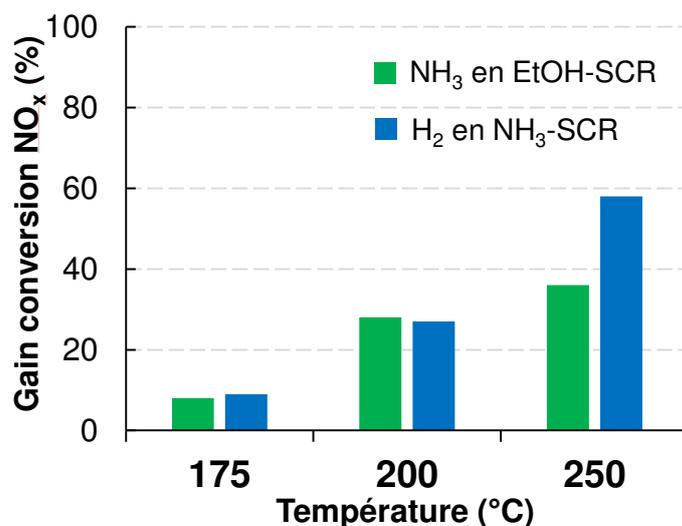


Figure IV-16. Comparaison des gains de conversion obtenus lors de l'ajout de NH₃ en condition de EtOH-SCR et par ajout de H₂ en NH₃-SCR sur 2%Ag/Al, à 175, 200 et 250°C.

Il est constaté que les gains de conversion obtenus avec les deux systèmes sont très proches, surtout à 175°C et 200°C. Ces résultats démontrent donc que ce sont bien les espèces H* activées qui sont co-responsables du gain que procure l'ajout de NH₃ en EtOH-SCR. En effet, pour récupérer par l'ajout de H₂ le gain obtenu par l'addition de NH₃ à la réaction EtOH-SCR, il est nécessaire d'ajouter une quantité de H₂ gazeux supérieure à l'estimation d'espèces H* obtenue par déshydrogénation de l'éthanol ; preuve qu'il s'agit bien d'espèces hydrogène activées à la surface du catalyseur.

A 250°C, ce gain est cependant plus élevé dans le cas de l'ajout de H₂ en NH₃-SCR (écart d'environ 20% entre les deux valeurs). Deux raisons peuvent potentiellement expliquer cet écart :

- A cette température la conversion des NO_x est proche de 80% en (EtOH+NH₃)-SCR. Avec cette conversion élevée, il est possible qu'une partie de l'hydrogène provenant de l'éthanol ne soit pas utilisé pour assister NH₃, ce qui limite le gain d'activité.
- A 250°C, de l'ammoniac est déjà produit par la réaction de EtOH-SCR (environ 30 ppm en sortie, cf. partie III.3.3.3). Il est donc probable qu'une partie de cet ammoniac formé in situ réagisse déjà avec les espèces H*. Une partie de la conversion des NO_x en EtOH-SCR

proviendrait déjà d'une réaction de type NH₃-SCR assisté par H₂. Ainsi, le gain observé par ajout de NH₃ en EtOH apparaît plus faible que le gain lié à l'ajout de H₂ en NH₃-SCR.

IV- 5.3. Conclusion

Pour conclure, ces résultats montrent que l'éthanol est bien un fournisseur d'espèces H* en surface du matériau, qui permettent ainsi l'activation de l'ammoniac, de la même manière qu'en NH₃-SCR assisté par H₂. Quant au rôle de H₂ (ou des H*) dans cette réactivité, les avis divergent. Certains appuient son rôle sur le changement d'état d'oxydation de l'argent tandis que d'autres lui attribuent un rôle dans la réduction des nitrates et leur activation pour la réduction par NH₃, ce qui a été déjà expliqué en introduction de partie IV-5. Les résultats d'ajouts croissants de H₂ en NH₃-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al ont permis d'expliquer certains phénomènes :

- H₂ ne réduit pas les NO_x seul, il favorise d'ailleurs l'oxydation de NO en NO₂. L'activation d'oxygène pour la formation de NO₂ peut être tout à fait corrélée à une aptitude de H₂ à « influencer » sur le degré d'oxydation de l'argent.
- A priori, H₂ réagit préférentiellement avec NO plutôt que NO₂ pour la réduction par NH₃. C'est un fait important puisqu'il est généralement considéré que c'est la formation de NO₂ qui permet une meilleure réactivité.

Si l'on se réfère au mécanisme généralement admis de NH₃-SCR, c'est la formation du nitrite d'ammonium NH₄NO₂ (ou d'espèces semblables en surface du matériau) puis sa décomposition qui permet la formation de N₂. Au regard de la formule de ce composé et de la comparaison avec celle de l'ammoniac, un proton est donc nécessaire. L'hypothèse est donc que ce proton provienne de l'oxydation de l'éthanol. Si l'on remonte plus en amont dans le mécanisme, il est alors possible d'imaginer que la présence d'espèces H* permette finalement la formation d'espèces de type HONO ou HNO₃, et de ce fait l'activation des NO_x pour la réduction par NH₃. Afin d'apporter des éléments supplémentaires pour une meilleure compréhension des mécanismes en jeu, une étude d'adsorption de mélanges complexes a été réalisée sur une pastille de 2%Ag/Al, et suivie par IR in situ.

IV- 6. Caractérisation par infra-rouge in situ des espèces adsorbées en (EtOH+NH₃)-SCR à 200°C

L'idée principale de cette partie est d'étudier l'adsorption de mélanges simples et complexes sur le catalyseur 2%Ag/Al à 200°C. Cette température a été choisie car le catalyseur est alors peu actif en EtOH-SCR. Par contre, l'ajout d'ammoniac entraîne une hausse conséquente de l'activité à cette température. Ainsi, le but est de pouvoir associer les phénomènes éventuellement observés lors des différentes adsorptions aux résultats des tests catalytiques obtenus précédemment. Outre l'adsorption des principaux réactifs que sont NO, NH₃ et EtOH, des mélanges contenant O₂ ont également été étudiés. En effet, sa présence est nécessaire à la formation de produits tels que CH₃CHO ou NO₂. Dans cette optique, l'absorption des mélanges simples (NO-O₂) et (EtOH-O₂) a également été examinée. La première partie de cette étude porte sur l'identification des espèces adsorbées observables lors de l'ajout de chaque réactif. Une seconde partie consiste à étudier les interactions entre les espèces ou mélanges NH₃, (NO-O₂) et (EtOH-O₂). Pour cela, plusieurs configurations d'adsorptions consécutives sont réalisées. La finalité est la mise en lumière du rôle de l'ammoniac sur les espèces pré-adsorbées en condition de EtOH-SCR. Avant adsorption, le catalyseur est traité in situ à 400°C sous vide secondaire (pression résiduelle proche de 5.10⁻⁵ hPa). Les absorbances mesurées sont exprimées en « unité d'absorbance », noté U.A.

IV- 6.1. Etude de l'adsorption des réactifs EtOH, NO, NH₃ et O₂

IV- 6.1.1. Adsorption de NO seul ou en présence de O₂

Tout d'abord, une première étude concerne l'adsorption de NO (non montrée). Des ajouts croissants de NO de l'ordre de 0,4 µmol par dose (10 hPa dans le bâti) ont été réalisés, ce qui se traduit par l'apparition progressive de bandes à 1313 et 1229 cm⁻¹. La bande observée à 1229 cm⁻¹ est attribuée la vibration d'élongation asymétrique ν₃ de l'ion nitrite (NO₂⁻), tandis que la bande à 1313 cm⁻¹ est attribuée à sa vibration d'élongation symétrique ν₁. L'intensité des bandes étant très faible (< 0,005 U.A.), une mise sous pression d'équilibre avec le bâti est ensuite réalisée. L'intensité des bandes augmente alors mais reste faible (environ 0,02 U.A. pour 20 hPa de pression d'équilibre). NO est donc faiblement adsorbé sur le catalyseur, sous forme de nitrites, en accord avec Venkov et al. [26].

Pour la co-adsorption, le mélange (NO-O₂) utilisé présente un rapport P(O₂)/P(NO) = 5, soit 10 hPa de NO et 50 hPa de O₂ (0,4 µmol de NO + 2 µmol de O₂ par ajout). La coloration brune-orange du bâti contenant le mélange (NO-O₂) ainsi que l'enregistrement du spectre de la phase gaz répertorié dans la Figure IV-17 indiquent la formation de NO₂. Il est également à noter la présence de N₂O₄ dimère de NO₂ dans la phase gaz.

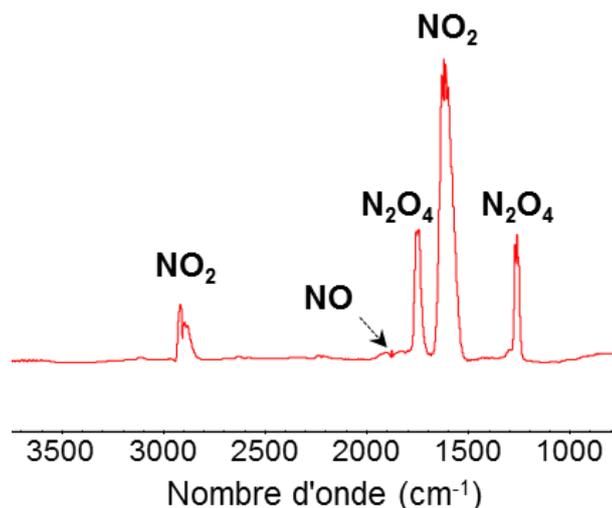


Figure IV-17. Spectre IR en transmission de la phase gaz, pour le mélange (NO-O₂) à l'équilibre.

La formation de nitrate à la surface de l'échantillon est donc attendue. Il est reporté dans la littérature que les nitrates (plans) appartiennent au groupe de symétrie D_{3h} et de ce fait, présentent quatre vibrations fondamentales : une élongation symétrique ν_1 , une déformation hors du plan ν_2 , une élongation asymétrique ν_3 , ainsi qu'une déformation dans le plan ν_4 . Parmi ces quatre vibrations, seules ν_2 , ν_3 et ν_4 sont actives en IR. L'interaction de la surface du support avec NO₂ ou (NO-O₂) mène à un passage de la symétrie D_{3h} à C_{2v} , causant la dégénération du mode de vibration ν_3 en quatre vibrations parmi lesquelles deux sont actives en IR (ν_3' et ν_3'' pour les hautes et basses fréquences).

De nombreux modes de vibration sont donc observés lors de la formation de nitrates adsorbés, notamment à cause des différentes configurations que peuvent prendre les nitrates en surface du matériau, comme illustré en Figure IV-18. Selon les différents travaux rapportés dans la littérature, les attributions des bandes diffèrent. Dans les travaux de Venkov et al., les bandes à 1627 (ν_3') et 1261 cm^{-1} (ν_3'') sont attribuées à l'adsorption de nitrates pontés, et les bandes à 1593 (ν_3') et 1296 (ν_3'') sont liées aux nitrates bidentés [26]. Les nitrates monodentés sont alors associés aux bandes présentes à 1562 cm^{-1} et autour de 1300 cm^{-1} . Il est à noter qu'une coïncidence entre les modes ν_3'' des mono- et bidentés est reportée dans ces travaux. Yu et al. rapportent quelques différences [27]. Ces auteurs observent les monodentés à 1560 et 1250 cm^{-1} , les bidentés à 1583 et 1302 cm^{-1} ainsi que les pontés à 1612 cm^{-1} . Tamm et al. ont assigné les composantes de haute fréquence ν_3' à 1611, 1586 et 1546 cm^{-1} respectivement aux espèces nitrates pontés, bidentés et monodentés [28]. Les composantes de basse fréquence à 1250 et 1304 cm^{-1} sont quant à elles attribuées aux espèces bidentées et monodentées. Il y a donc certaines incohérences lorsque ces attributions sont comparées entre elles.

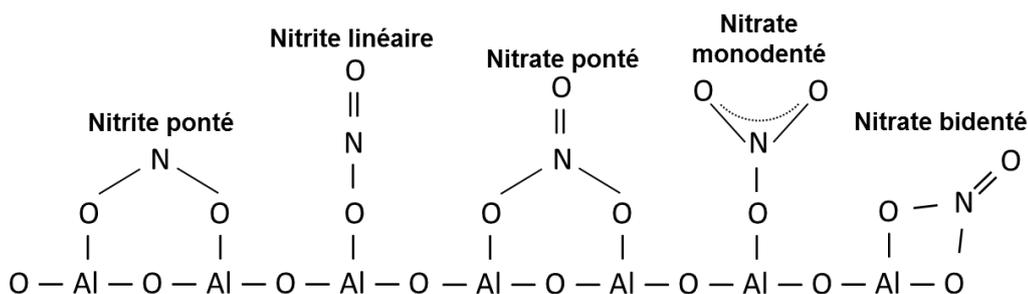


Figure IV-18. Configurations d'adsorption des nitrites et nitrates de surface [5].

Après la première dose du mélange (NO-O₂) ajouté, les bandes caractéristiques des ions nitrites sont remarquées à 1229 et 1313 cm⁻¹ (Figure IV-19). L'ajout croissant de doses de (NO-O₂) à la pastille de catalyseur entraîne l'apparition progressive de deux massifs beaucoup plus intenses et présentant différentes bandes de vibrations correspondant à l'adsorption d'ions nitrates.

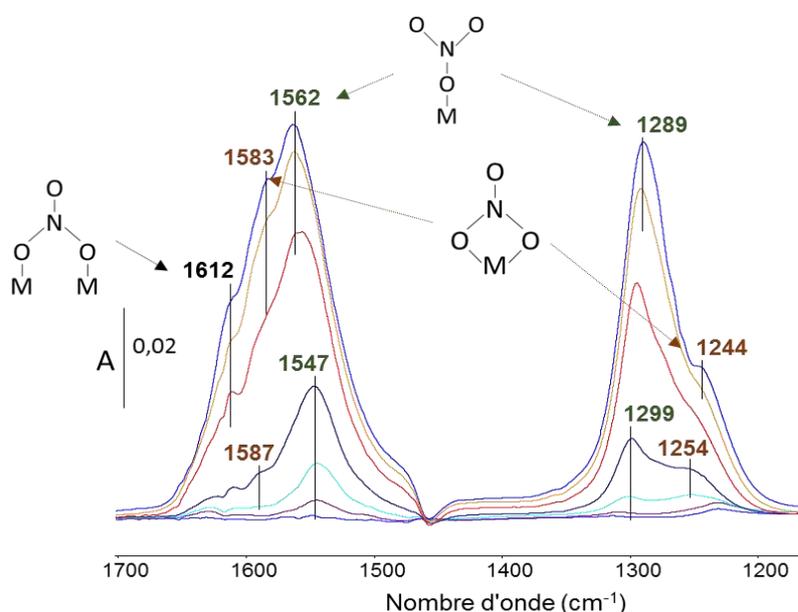
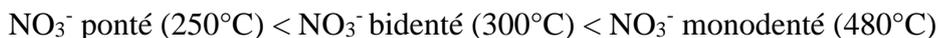


Figure IV-19. Spectres IR en transmission soustraits des espèces adsorbées sur 2%Ag/Al dans la région 1200-1700 cm⁻¹, lors d'ajouts croissants du mélange (NO-O₂) jusqu'à l'équilibre.

Les bandes à 1254 et 1587 cm⁻¹ augmentent simultanément, de même que les bandes à 1299 et 1547 cm⁻¹, ce qui indique que chaque doublet correspond à une espèce de surface distincte. Avec l'accroissement des doses du mélange (NO-O₂), ces bandes sont décalées à 1244/1583 cm⁻¹ et 1289/1562 cm⁻¹. En accord avec une partie des travaux de la littérature, les bandes à 1244 et 1583 cm⁻¹ sont alors attribuées aux nitrates bidentés, tandis que le doublet de bandes à 1562 et 1289 cm⁻¹ est attribué aux nitrates monodentés. Les nitrates pontés sont quant à eux représentés par la bande à 1612 cm⁻¹. Dans les travaux présentés ici, aucune correspondance n'est faite avec le mode ν_3 '' des nitrates pontés, ce qui peut être expliqué par une trop faible intensité de cette dernière en lien avec une faible proportion de nitrates pontés. Ces attributions sont répertoriées dans le Tableau IV-4 placé en fin de partie IV-6.1.

Au regard des résultats, il apparaît donc que la présence simultanée de NO et O₂ conduit principalement à la formation de nitrates de surface, bien que certaines vibrations caractéristiques des nitrites soient également mises en évidence lors des premiers ajouts. Il est également constaté que les nitrates monodentés sont les premiers formés, avant les bidentés. Les pontés ne sont formés qu'en dernier lieu. Ce classement est cohérent avec une étude de Kameoka et al. qui, par corrélation entre des résultats de DRIFT et de TPD, a permis de déterminer un classement de stabilité entre les différents nitrates [29] :



La forte intensité des nitrates monodentés peut donc être corrélée à leur plus grande stabilité.

IV- 6.1.2. Adsorption de NH₃

L'adsorption de NH₃ sur la pastille de 2%Ag/Al a également été étudiée pour des valeurs comprises entre 1 et 20 hPa de NH₃. Les spectres correspondants (cf. Annexe IV-10) présentent des bandes de faible intensité en comparaison des bandes d'adsorption des ions nitrates. La faible intensité de ces bandes est probablement liée à la faible quantité de sites acides du support alumine suffisamment forts pour l'adsorption de l'ammoniac à 200°C (PyL = 56 μmol.g⁻¹ quantifiés dans le chapitre III précédent). L'ammoniac est à la fois adsorbé sur les sites acides de Lewis et de Brønsted [30]–[33]. Des bandes sont présentes à 1228 et 1288 cm⁻¹ sont attribuées à la déformation symétrique de NH₃ (δ_s(NH₃)) coordiné à un site acide de Lewis. Ces deux composantes observées révèlent probablement la coordination de NH₃ sur deux types de sites différents qui pourraient correspondre à des sites Al³⁺ tétraédriques et octaédriques. D'autres bandes à 1579 cm⁻¹ et 1628 cm⁻¹ sont attribuées à la déformation asymétrique de NH₃ (δ_{as}(NH₃)), également adsorbé sur un des deux sites de Lewis.

Les vibrations correspondant à une adsorption sur un site acide de Brønsted sont présentes à 1684 et 1395 cm⁻¹ et attribuées à δ_s(NH₄⁺) et δ_{as}(NH₄⁺) respectivement. Ces composantes bien que moins intenses que celles attribuées aux sites acides de Lewis, indiquent qu'une faible quantité de NH₃ est chimisorbée sous sa forme ionique NH₄⁺. Ce résultat est en contradiction avec la caractérisation de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par IR, les sites PyH⁺ (caractéristiques des sites Brønsted) n'ayant pas été détectés. Le fait que l'ammoniac soit plus basique que la pyridine pourrait expliquer sa protonation. Un résumé de ces attributions est reporté dans le Tableau IV-4.

IV- 6.1.3. Adsorption de EtOH avec ou sans O₂

L'étude de l'adsorption d'éthanol a été réalisée avec ou sans O₂, comme le montrent les spectres présentés dans la Figure IV-20. L'absorption de l'éthanol (10 hPa à l'équilibre) entraîne l'apparition de multiples bandes dans la région des 1800-1200 cm⁻¹. De nombreux travaux ont permis d'identifier les différentes espèces adsorbées correspondant à ces vibrations [34]–[38]. Les bandes à 1576 et 1460 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations ν_{as}(OCO) et ν_s(OCO) des espèces acétates adsorbées en surface de l'alumine, tandis que celles à 1597 et 1394 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations ν_{as}(OCO) et ν_s(OCO) des espèces formiates.

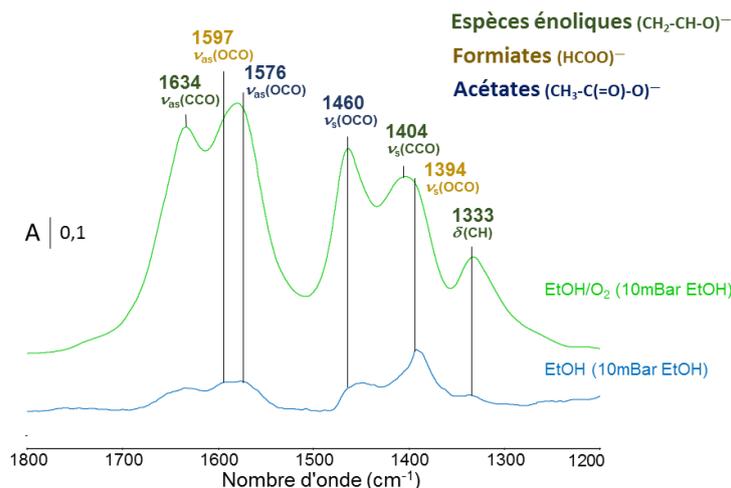


Figure IV-20. Comparaison des spectres IR en transmission soustraits des espèces adsorbées sur 2%Ag/Al dans la région 1200-1800 cm⁻¹, 10 hPa de EtOH avec ou sans 50 hPa de O₂, à l'équilibre.

L'ajout de O₂ (50 hPa pour un rapport P(O₂)/P(NO) égal à 5) entraîne, en plus de l'augmentation conséquente des bandes attribuées aux acétates et formiates, l'apparition d'autres bandes de vibration à 1634, 1404 et 1333 cm⁻¹. La bande à 1634 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation asymétrique ν_{as}(CCO) tandis que les bandes à 1404 et 1333 cm⁻¹ sont attribuées à l'élongation symétrique ν_s(CCO), ainsi qu'à la déformation de la liaison C-H δ(CH) de l'espèce énolique (CH₂-CH-O⁻) adsorbée en surface du catalyseur. Cette dernière espèce a été identifiée comme un intermédiaire en EtOH-SCR, comme établi dans le Chapitre III.

Plusieurs bandes apparaissent également entre 1700 et 1800 cm⁻¹ attribuées à la présence d'acétaldéhyde dans la phase gazeuse de la cellule. Une comparaison de la phase gaz obtenue lors de l'ajout d'éthanol seul ou avec O₂ (Figure IV-21) montre que c'est la présence de O₂ qui entraîne l'apparition de ce composé dans la phase gaz. Ainsi, dans le but de se rapprocher des conditions opératoires des tests catalytiques de EtOH-SCR, il est important d'être en présence de O₂, l'acétaldéhyde étant un intermédiaire clé du mécanisme de SCR conduisant à l'adsorption d'espèces énoliques en surface du catalyseur.

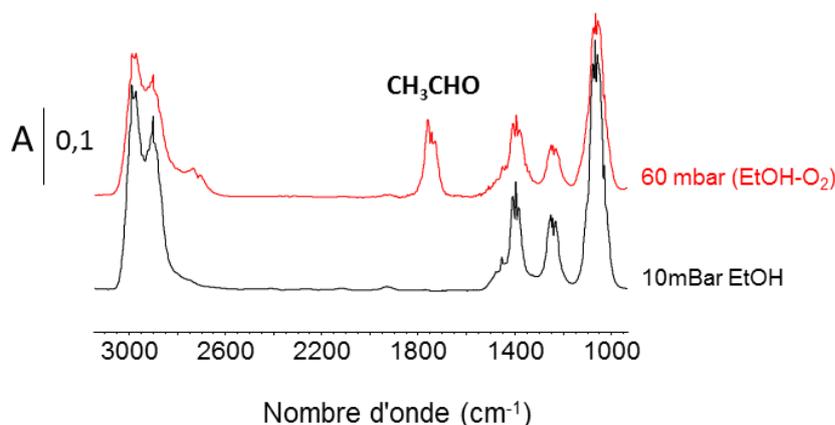
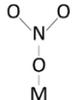
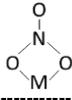
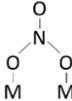


Figure IV-21. Comparaison des spectres IR en transmission de la phase gaz, dans la région 1200-1800 cm⁻¹; 10 hPa de EtOH, avec ou sans 50 hPa de O₂, à l'équilibre.

IV- 6.1.4. Résumé des attributions

Au fur et à mesure des mélanges étudiés, de nombreuses attributions ont été réalisées, notamment dans la région comprise entre 1200 et 1800 cm⁻¹. Le Tableau IV-4 ci-dessous répertorie l'ensemble de ces attributions, qui serviront de base dans la partie suivante (adsorptions compétitives).

Tableau IV-4. Attributions des bandes IR des espèces adsorbées sur 2%Ag/Al dans la région comprise entre 1200 et 1800 cm⁻¹ [26]–[28], [30]–[38].

Mélange gazeux	Espèce de surface	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
(EtOH-O ₂)	Enolique (CH ₂ -CH-O) ⁻	$\nu_{as}(CCO)$	1634	
		$\nu_s(CCO)$	1404	
		$\delta(CH)$	1333	
	Acétate (CH ₃ -(C=O)-O) ⁻	$\nu_{as}(OCO)$	1576	
		$\nu_s(OCO)$	1460	
	Formiate (HCOO) ⁻	$\nu_{as}(OCO)$	1597	
$\nu_s(OCO)$		1394		
(NO-O ₂)	Nitrate monodenté		ν_3'	1547-1562
			ν_3''	1299-1289
	Nitrate bidenté		ν_3'	1587-1583
			ν_3''	1254-1244
	Nitrate ponté		ν_3'	1612
	Nitrite		ν_1	1313
			ν_3	1229
	NH ₃	Ion ammonium (Brønsted AS)	$\delta_s(NH_4^+)$	1684
$\delta_{as}(NH_4^+)$			1395	
Ammoniac coordonné (Lewis AS)		$\delta_{as}(NH_3)$	1628	
		$\delta_{as}(NH_3)$	1579	
		$\delta_s(NH_3)$	1288	
		$\delta_s(NH_3)$	1228	

Dans la région allant de 1200 à 1800 cm⁻¹, de nombreuses espèces adsorbées sont donc représentées et peuvent se confondre : NO₂⁻, NO₃⁻, NH₃, NH₄⁺, CH₃COO⁻, HCOO⁻ et CH₂-CH-O⁻. Parmi ces espèces, celles résultant de l'adsorption d'éthanol sont les plus intenses. En contrepartie, il y a donc un risque de ne pas pouvoir identifier certaines espèces, notamment celles caractérisant l'ammoniac adsorbé, lors des études d'adsorptions compétitives.

IV- 6.2. Adsorptions compétitives

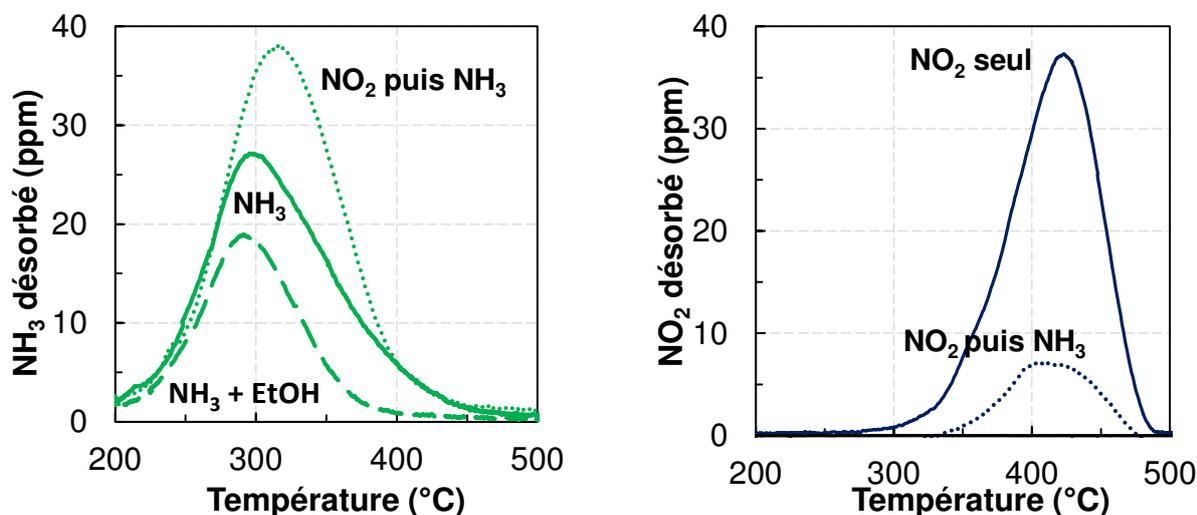
IV- 6.2.1. Tests préliminaires de TPD

Avant d'étudier l'effet de l'ammoniac sur les différentes espèces pré-adsorbées en IR, des tests de TPD d'ammoniac ont d'abord été réalisés à 200°C. Ces tests ont été réalisés dans différentes conditions : seul, avec l'éthanol ou après une pré-adsorption de NO₂ (comparé à la TPD de NO₂ seul).

Après un prétraitement à 550°C sous mélange oxydant, la température est abaissée à 200°C. Suivant le test réalisé, l'adsorption est réalisée différemment :

- Pour la TPD de NH₃ seul, l'adsorption, d'une durée de 30 min, est réalisée avec un mélange comprenant 400 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂.
- Pour la TPD de NH₃-EtOH, le mélange décrit précédemment comprend en plus 1200 ppm d'éthanol.
- Pour la TPD « NO₂ puis NH₃ », une pré-adsorption de 30 min est réalisée avec un mélange comprenant 400 ppm NO₂, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂. Après une purge de 15 min sous N₂, l'étape d'adsorption de NH₃ est finalement réalisée.

Avant l'étape de désorption, une étape de purge sous un flux de N₂ est réalisée à 200°C, pendant 30 min. L'étape de désorption s'effectue finalement par une montée en température à 500°C sous N₂ (10°C.min⁻¹).



Figures IV-22. TPD de NH₃ et NO₂ suivant différentes conditions, sur le catalyseur 2%Ag/Al à 200°C. **A** : NH₃ désorbé lors des TPD de NH₃ seul, en co-adsorption avec EtOH ou après pré-adsorption de NO₂. **B** : NO₂ désorbé lors de la TPD de NH₃ après pré-adsorption de NO₂, comparé à la TPD de NO₂ seul.

La Figure IV-22A montre que la TPD de NH₃ adsorbé seul présente un pic avec un maximum à 300°C qui s'étire jusqu'à 450°C environ. La co-adsorption de l'éthanol ne modifie pas la température maximum du pic mais son intensité est plus faible (- 45%) et la désorption est finie avant 400°C. Il existe donc une compétition entre les deux réducteurs. Au contraire la pré-adsorption de NO₂ conduit à une augmentation significative de la quantité de NH₃ absorbée (+

32%). Le maximum est légèrement décalé vers les plus hautes températures, sans que cela n'affecte la fin de désorption.

La désorption de NO₂ préalablement absorbé (Figure IV-22B) donne un pic entre 300 et 500°C, avec un sommet vers 430°C (adsorption 30 min sous 400 ppm NO₂, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂). Si NH₃ est ensuite absorbé avant l'étape de désorption, la quantité de NO₂ désorbé diminue très fortement (- 75%). NO₂ favorise donc l'absorption de NH₃, au contraire de EtOH, mais NH₃ défavorise NO₂. Il est à noter une libération de N₂O à hauteur de 4 ppm au maximum à 375°C avec pré-adsorption de NO₂. A 375°C, NH₃ (Figure IV-22A) et NO₂ (Figure IV-22B) sont tous deux désorbés et semblent réagir pour former N₂O. En NH₃-SCR, la décomposition du nitrate d'ammonium explique souvent la formation de N₂O.

IV- 6.2.2. Adsorption de NH₃ après (EtOH-O₂)

La Figure IV-23 présente les résultats de l'adsorption de NH₃ après que le catalyseur ait été mis en contact avec le mélange (EtOH-O₂). Le spectre a correspond au spectre après ajout du mélange (EtOH-O₂) puis du vide de la cellule (5.10⁻⁵ hPa) après 20 min de contact entre le mélange et la pastille. Il est à noter que la pression du bâti est égale à 60 hPa avant ouverture vers la cellule (10 hPa de EtOH + 50 hPa de O₂). L'ouverture de la cellule entraîne alors une diminution de la pression à 45 hPa soit une augmentation du volume occupé d'environ 33%. Après le vide de la cellule, 10 hPa de NH₃ sont ajoutés soit 7 hPa après ouverture de la cellule. Le vide de la cellule puis l'enregistrement du spectre b sont réalisés après 40 min de contact.

La différence entre les spectres a et b montre donc l'influence de l'ajout d'ammoniac sur les espèces pré-adsorbées de type formiates, acétates ainsi qu'énoliques. Ainsi, l'ajout d'ammoniac entraîne la baisse en intensité des bandes à 1634, 1404 et 1333 cm⁻¹ correspondant aux espèces énoliques en surface de l'alumine. Cette mesure confirme l'interaction entre ces espèces et l'ammoniac, comme vu en TPD. Pour rappel, dans le mécanisme de EtOH-SCR, les espèces énoliques proviennent de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur les sites acides de l'alumine. Dans la partie IV-4.3.3, il a été montré par les tests catalytiques que l'adsorption d'ammoniac était compétitive avec celle de l'aldéhyde, ce dernier étant moins converti. Tous ces résultats attestent donc d'une compétition d'adsorption. La possibilité d'une « consommation » de ces espèces par l'ammoniac, est rejetée par les résultats des tests catalytiques. De plus, aucun produit secondaire n'est décelé dans la phase gaz.

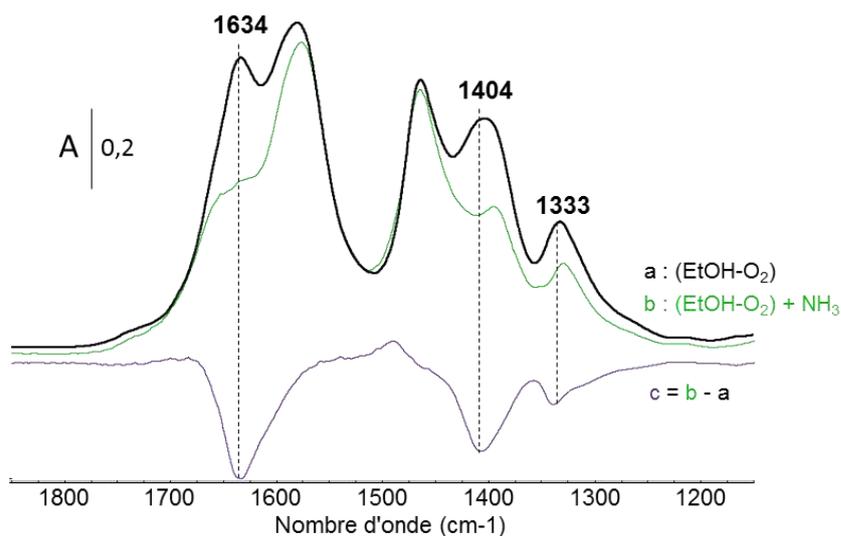


Figure IV-23. Comparaison des spectres IR en transmission soustraits sur 2%Ag/Al dans la région 1200-1800 cm⁻¹, après ajout du mélange (EtOH-O₂) (a), après ajout de NH₃ en présence d'espèces pré-adsorbées provenant du mélange (EtOH-O₂) (b).

Ces résultats permettent de préciser que cette compétition intervient avec les espèces énoliques alors que les espèces acétates, provenant également de l'adsorption d'acétaldéhyde (voir partie III-3.4.1), demeurent inchangés par la présence de NH₃ à 200°C. Il est précisé dans la littérature que les acétates de surfaces sont stables et ne sont activés par O₂ ou NO₂ qu'à partir de 300°C en EtOH-SCR, ce qui limite la formation du nitrométhane et par conséquent l'activité deNO_x [39].

Il est à noter que l'ammoniac n'est pas observé en surface du matériau. Cette absence peut être expliquée par la faible intensité des bandes caractérisant son adsorption en comparaison de l'intensité des espèces provenant du mélange (EtOH-O₂), comme montré dans la partie IV-6.1.2.

IV- 6.2.3. Adsorption de NH₃ après (NO-O₂)

De la même manière que dans la partie précédente, après ajout du mélange (NO-O₂) puis de l'établissement d'un vide secondaire dans la cellule, 10 hPa d'ammoniac ont été ajoutés. A nouveau, l'ajout d'ammoniac entraîne une diminution des espèces pré-adsorbées en surface du matériau, comme le montre la Figure IV-24.

Dès les premières minutes après l'ajout d'ammoniac (en gris), les vibrations ν_3' attribuées aux nitrates pontés (1612 cm⁻¹) et bidentés (1583 cm⁻¹) diminuent en intensité. Parallèlement, le mode ν_3'' vers 1249 cm⁻¹ attribué aux nitrates bidentés diminue également. En outre, l'intensité de la bande ν_3'' attribuée aux nitrates monodentés augmente, avec de plus un décalage vers les plus hauts nombres d'onde, de 1289 vers 1299 cm⁻¹. Il est à noter qu'il est envisageable que cela puisse être due à la présence de la bande $\delta_s(\text{NH}_3)$ de l'ammoniac qui peut être superposée au mode ν_3'' des nitrates adsorbés, mais aucune autre bande liée à l'adsorption de NH₃ est observée. La bande ν_3' des nitrates monodentés est également décalée mais dans une moindre mesure : de 1562 vers 1558 cm⁻¹.

Pour conclure, dès l'ajout d'ammoniac, les nitrates bidentés et pontés semblent déstabilisés au profit d'une forme monodentée.

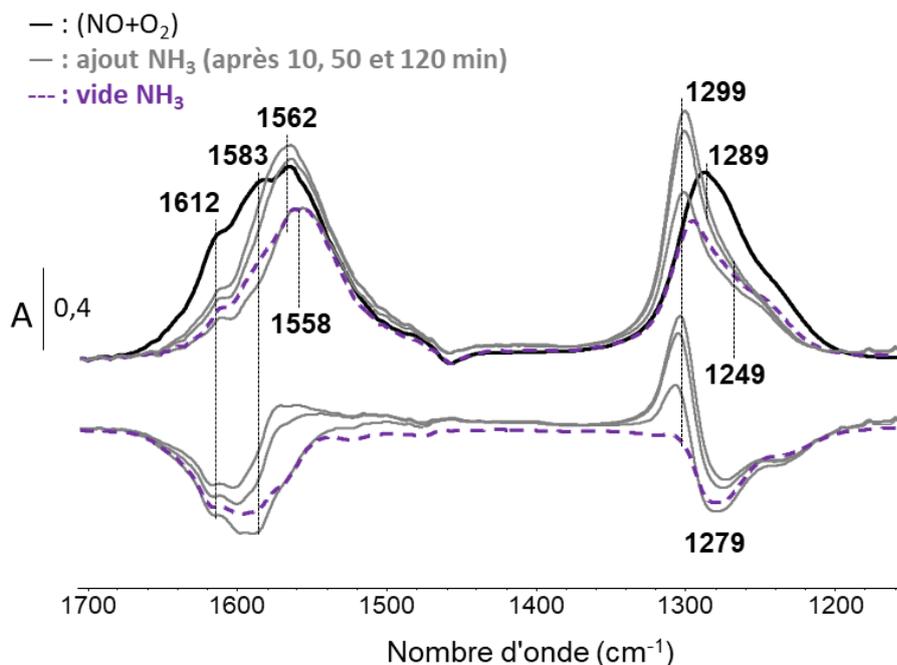


Figure IV-24. Comparaison des spectres IR en transmission soustraits sur 2%Ag/Al dans la région 1200-1700 cm⁻¹, après ajout du mélange (NO-O₂) (noir), après ajout de NH₃ en présence d'espèces pré-adsorbées provenant du mélange (NO-O₂) (gris), après un vide poussé après 2 h de présence de NH₃ dans la cellule (pointillés violets).

En laissant l'ammoniac au contact de la pastille, une baisse en intensité des bandes à 1299 et 1558 cm⁻¹ est observée, indiquant qu'une partie des nitrates monodentés est consommée.

Pour conclure, l'ajout d'ammoniac entraîne deux effets principaux sur les espèces nitrées préalablement absorbées en surface du matériau :

- Dès l'ajout d'ammoniac, une partie des espèces bidentées et pontées sont consommées, avec en parallèle une augmentation des espèces monodentées.
- De manière plus lente, les nitrates monodentés sont ensuite éliminés, probablement en N₂

Après 2 h de réaction, un vide poussé de la cellule est réalisé, puis un dernier spectre des espèces adsorbées est enregistré (pointillés violets). Il est à noter que cette diminution globale des espèces nitrées, à 200°C, est peu rapide, compte tenu du temps de réaction de 2 h. Ceci est plutôt représentatif de la réactivité observée en NH₃-SCR, limitée sur les matériaux de type Ag/Al, même en condition de Fast-SCR

IV- 6.2.4. Adsorption NH₃ après (EtOH-O₂) puis (NO-O₂)

Dans cette partie, l'étude des compétitions d'adsorptions est complexifiée par les ajouts successifs des trois mélanges étudiés jusqu'ici : (EtOH-O₂) puis (NO-O₂) puis NH₃. Le but est de déterminer si l'éthanol produit des espèces intermédiaires, permettant l'activation de la réaction de NO_x par l'ajout de NH₃ en (EtOH+NH₃)-SCR. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-25.

Le spectre a a été enregistré après adsorption du mélange (EtOH-O₂) (idem Figure IV-23). Après évacuation de la phase gaz puis l'ajout du mélange (NO-O₂), le spectre b est obtenu. Cet

ajout se caractérise par l'apparition nette d'une bande à 1299 cm⁻¹, attribuable au mode ν_3'' des nitrates monodentés. La bande ν_3' associée n'est pas nettement discernée sur le spectre car elle est confondue avec les vibrations $\nu_{as}(OCO)$ des espèces acétates et formiates (1576 et 1597 cm⁻¹ respectivement). Une soustraction des deux spectres (b-a) permet de la mettre en évidence (1562 cm⁻¹), mais également de distinguer d'autres espèces en surface du matériau. La bande à 1612 cm⁻¹ caractérise la présence de nitrates pontés. Il est remarqué que les vibrations ν_3' et ν_3'' , des nitrates bidentés sont absentes lorsque le mélange (EtOH-O₂) est pré-adsorbé. Des bandes à 1343, 1413, 1478 et à 1680 cm⁻¹ sont également présentes. Selon la littérature, les bandes à 1413 et 1343 cm⁻¹ caractérisent les vibrations ν_3' et ν_3'' d'ions nitrates partiellement solvatés [40]. La bande à 1478 cm⁻¹ correspond également à la vibration ν_3' d'ions solvatés, mais cette bande est liée à un second mode de coordination des nitrates solvatés. De manière générale, ces vibrations ont été observées dans la littérature lors de l'ajout direct de HNO₃ sur une alumine. Dans notre cas, la bande observée à 1680 cm⁻¹ peut également être attribuée à la bande $\nu_a(NO_2)$ de HNO₃ adsorbé [41], [42]. HNO₃ se caractérise également par une vibration $\nu_s(NO_2)$ à 1272 cm⁻¹. Au regard du spectre b, la bande à 1299 cm⁻¹ semble présenter un épaulement lié à une autre composante. Cela pourrait correspondre à la présence de la $\nu_s(NO_2)$ de l'espèce HNO₃.

Après l'évacuation de la phase gaz, 5 hPa de NH₃ sont ajoutés à la cellule (spectre c). En comparaison du spectre b, les bandes à 1562 et 1299 cm⁻¹ correspondant aux nitrates monodentés chutent en intensité. Les nitrates monodentés sont donc rapidement consommés par l'ajout d'ammoniac, au contraire de ce qui a été observé dans la partie précédente, sans pré-adsorption de (EtOH-O₂). En soustrayant le spectre a ou b au spectre c, il est également observé une chute des intensités des bandes correspondant aux nitrates pontés, aux nitrates solvatés ou bien à HNO₃ adsorbé en surface du matériau. Après l'ajout d'ammoniac, il ne reste donc rapidement plus d'espèces de type NO_x adsorbées sur le matériau. Il est également intéressant de constater que ni les espèces acétates, ni les espèces énoliques ne semblent affectées par cet ajout de NH₃ dans la cellule, ce qui corrobore le fait qu'il n'y a pas de réaction entre l'ammoniac et les composés carbonés permettant d'améliorer l'activité deNO_x (cf. partie IV-4).

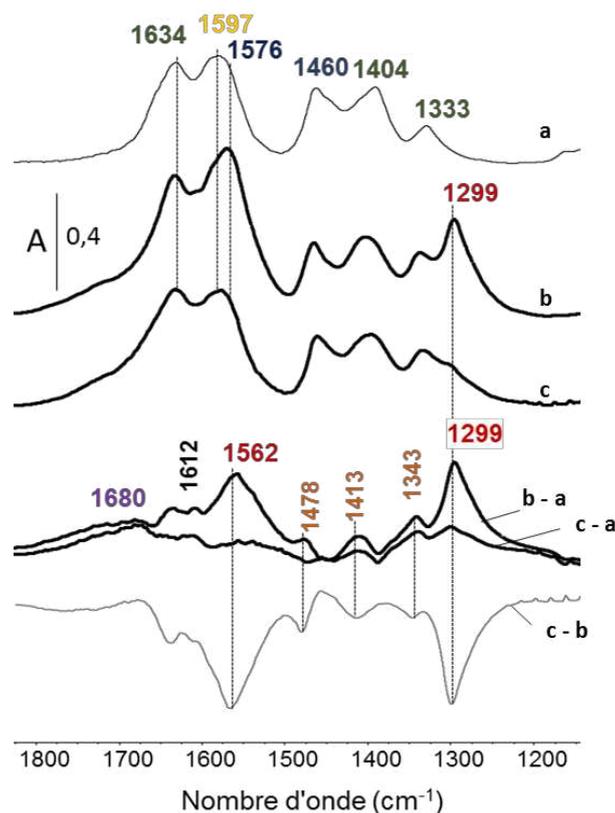


Figure IV-25. Comparaison des spectres IR en transmission soustraits sur 2%Ag/Al dans la région 1200-1800 cm⁻¹, après ajout du mélange (EtOH-O₂) (a), après évacuation de la phase gaz puis ajout de (NO-O₂) (b), après évacuation de la phase gaz puis ajout de NH₃ (c), par soustractions entre les spectres a, b et c.

Pour conclure, cette partie permet l'apport d'informations importantes :

- Après une pré-adsorption du mélange (EtOH-O₂), l'adsorption du mélange (NO-O₂) se traduit principalement par la présence de nitrates monodentés mais également d'espèces de type HNO₃ adsorbées.
- Dans ces conditions, l'ajout de NH₃ permet une conversion rapide des espèces nitrées de surface.

Cette conversion rapide n'est pas liée à une quelconque réaction avec une espèce carbonée. La présence de HNO₃ semble corroborer notre hypothèse concernant l'influence des espèces H^{*} de surface apportées par l'éthanol. Dans la littérature, la présence de HNO₃ est conjointe à celle de HONO (HNO₂), bien qu'il ne soit pas discerné dans nos résultats [42].

Pour confirmer l'influence de ces espèces HNO_x, la suite de l'étude est focalisée sur la région des -OH, région dans laquelle ces espèces sont également identifiables.

IV- 6.2.5. Mise en évidence des espèces HNO_x dans la région 3000 – 3900 cm⁻¹

Les spectres IR après absorption des mélanges (NO-O₂), (NO-O₂) + NH₃, (EtOH-O₂) + NH₃ et (EtOH-O₂) + (NO-O₂) + NH₃ sont comparés dans la Figure IV-26, dans la région 3900 – 3000 cm⁻¹, caractéristique des vibrations d'élongation des groupements -OH et -NH.

Premièrement, les spectres IR présentent des vibrations $\nu_{(\text{NH})}$ à 3390 et 3290 cm^{-1} assignées à de l'ammoniac coordonné. Ces bandes ne sont pas observées lorsque l'ammoniac est adsorbé seul (non montré). Cet effet est plus prononcé lorsque le mélange (NO-O₂) est pré-adsorbé (spectre c). Dans la Figure IV-22A, des TPD de NH₃ ont montré qu'une proportion plus élevée d'ammoniac pouvait être adsorbée en surface après une première adsorption de NO₂, ce qui semble appuyer ces résultats. Il est alors proposé que lors de l'adsorption de nitrates, l'effet inductif attracteur de ces derniers influence la densité électronique du cation Al³⁺ voisin, causant une lacune électronique. En conséquence, ce défaut d'électron augmente la force d'acidité de Lewis du cation Al³⁺. L'ammoniac peut alors également s'adsorber sur ces sites et il est probable qu'un complexe soit formé avec les nitrates (de type nitrosyle/ammoniac). Dans la littérature, des complexes comme NO₂(NH₄⁺)₂ ont été identifiés en NH₃-SCR sur matériaux de type ZSM-5, ce qui peut conforter l'hypothèse d'un complexe de ce type. Une bande caractéristique du complexe formé devrait également être identifiable dans la région 1200 – 1800 cm^{-1} en Figure IV-24, ce qui n'est pas le cas. Il est cependant constaté un décalage de la bande ν_3'' , attribuée aux nitrates monodentés, vers les plus hauts nombres d'onde, de 1289 vers 1299 cm^{-1} , ce qui pourrait être attribué à la formation du complexe.

Différentes vibrations $\nu_{(\text{OH})}$ sont également présentes entre 3900 et 3500 cm^{-1} . Pour rappel, l'alumine présente initialement de nombreux groupements -OH différents en surface, visibles sur le spectre de référence (spectre a). L'attribution de ces bandes a été largement étudiée dans la littérature mais est toujours controversée. Parmi les nombreux modèles proposés, le plus utilisé est celui proposé par Tsyganenko et al. [43], [44], complété par Knözinger et al. [45]. Dans ce modèle, cinq types d'espèces -OH sont identifiés et dépendent principalement du nombre d'espèces Al³⁺ liées au groupement -OH. Ils dépendent également du nombre de coordination du ou des ions Al³⁺ auxquels le groupement est lié. Ce modèle a été choisi pour étudier l'influence de molécules adsorbées sur ces groupements -OH. Les différentes attributions sont rapportées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Modèle d'attribution des bandes IR des groupements -OH sur alumine dans la région comprise entre 3500 et 3900 cm^{-1} .

Espèces de surface		Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})
Type Ib (Al _{VI})OH		$\nu_{(\text{OH})}$	3800-3785
Type Ia (Al _{IV})OH		$\nu_{(\text{OH})}$	3780-3760
Type IIb (Al _{VI}) ₂ OH		$\nu_{(\text{OH})}$	3745-3740
Type IIa (Al _{IV} Al _{VI})OH		$\nu_{(\text{OH})}$	3735-3720
Type III (Al _{VI}) ₃ OH		$\nu_{(\text{OH})}$	3710-3680

Ainsi, les bandes à 3758, 3728 et 3680 cm⁻¹ observées sur Figure IV-26 correspondent à des espèces de type Ia, IIa et III. De manière générale, l'ajout de (NO-O₂) ou bien (EtOH-O₂) entraîne le même effet, à savoir une baisse conséquente de l'intensité de ces bandes. Ceci est tout à fait logique étant donné la coordination des nitrates/nitrites, ainsi que des espèces acétates ou énoliques, sur des sites Al³⁺.

De nouvelles bandes sont également observées à 3598/3577, 3528 et 3470 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations O-H de groupements acides tels que HNO₃ ou HONO [42]. Au regard des différents mélanges adsorbés, ces bandes ne sont pas observées en l'absence du mélange (NO-O₂), ce qui conforte cette attribution. Ces bandes traduisent donc l'adsorption d'espèces de type HNO_x, comme énoncé dans la partie précédente, en équilibre avec les nitrates/nitrites ainsi que l'eau présente en surface du matériau ($\nu_{\text{(OH)}}$ à 3559 cm⁻¹). Les bandes caractéristiques des espèces HNO_x sont plus intenses lorsque le mélange (EtOH-O₂) est pré-adsorbé. Ces résultats confirment donc l'influence de l'éthanol sur la réactivité de NH₃ vis-à-vis des NO_x, à savoir un apport conséquent d'espèces H* permettant la formation d'espèces HNO_x, très réactives pour la réduction par NH₃. Cette réactivité est bien établie, comme décrit dans le chapitre précédent (partie III.2.5.1).

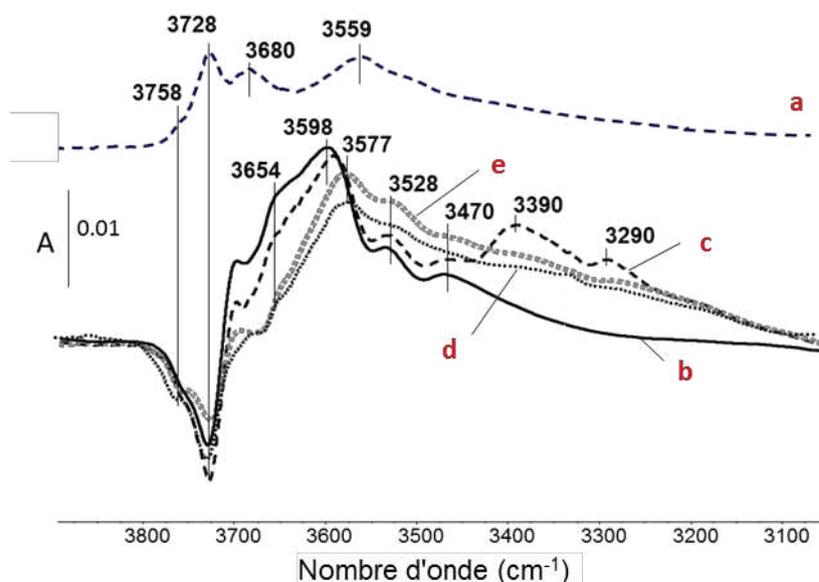


Figure IV-26. Spectres IR des espèces adsorbées dans la région des $\nu_{\text{(OH)}}$ et $\nu_{\text{(NH)}}$ sur le 2%Ag/Al selon le/les mélanges ajoutés. Référence après prétraitement sous vide à 400°C (a) ; (NO-O₂) (b) ; (NO-O₂) + NH₃ (c) ; (EtOH-O₂) + NH₃ (d) ; (EtOH-O₂) + (NO-O₂) + NH₃ (e).

IV- 7. Etablissement du schéma réactionnel en (EtOH+NH₃)-SCR

Afin de résumer l'influence de l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR à basse température, il semble tout d'abord important de réévaluer la réactivité globale en EtOH-SCR à la lumière des informations collectées. Au fur et à mesure des résultats présentés dans ce chapitre, de nouvelles réactions intégrant le schéma réactionnel en EtOH-SCR ont été établies. Ainsi, le schéma réactionnel détaillé dans le chapitre précédent doit être complété par de nouvelles voies. Le principal changement repose sur l'appréciation des espèces H*, qui étaient jusque-là absentes du schéma réactionnel (Figure IV-27). Les résultats ont montré que ces espèces sont indispensables à l'activité SCR. Leur principale fonction réside dans la formation d'intermédiaires de type HNO_x. Ces intermédiaires réagissent ensuite plus rapidement avec l'ammoniac que les nitrates présents en surface du catalyseur, pour conduire au nitrite d'ammonium puis à N₂. Il est à noter que les espèces H* réagissent préférentiellement avec NO plutôt que NO₂ pour la réaction de (H₂+NH₃)-SCR.

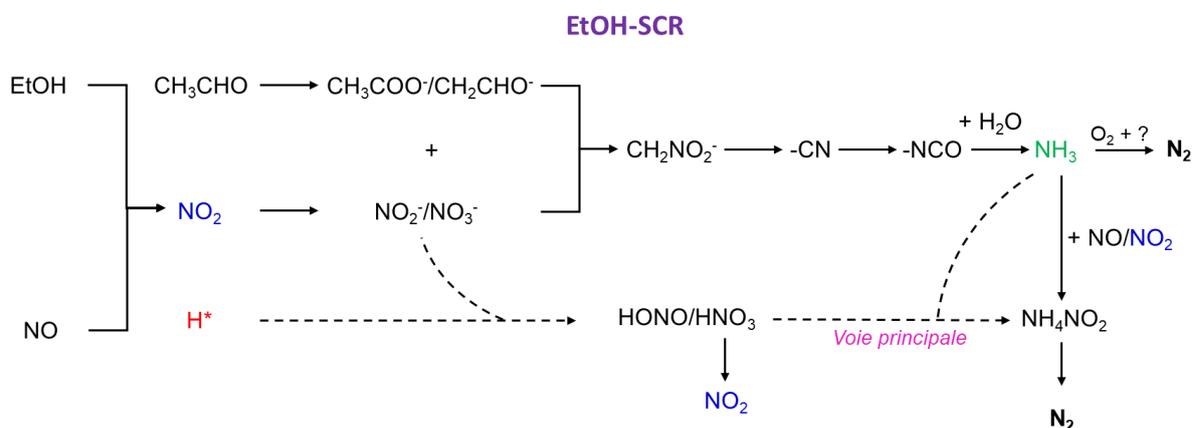


Figure IV-27. Nouveau schéma réactionnel d'obtention de N₂ en EtOH-SCR (dédié des résultats de ce chapitre).

Dans la partie IV-3.2, les résultats de NH₃-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al ont montré une activité limitée en condition Fast-SCR, à hauteur de 15%. La réaction entre l'ammoniac et NO/NO₂, estimée comme étant la principale voie d'obtention de N₂ (si l'on considère l'hydrolyse des espèces isocyanates en ammoniac très rapide), n'est donc pas majoritaire. L'ensemble des résultats suggère ainsi que les réactions de (H₂+NH₃)-SCR et de NH₃-SCR en présence de NO₂ ne se produisent pas sur les mêmes sites. Les résultats d'analyse infrarouge sur pastille vont dans ce sens :

- L'analyse de l'adsorption de NH₃ sur le catalyseur après une pré-adsorption de (NO-O₂) a montré que l'ammoniac déstabilise les nitrates pontés et bidentés. Il a également été décelé dans la région des ν(NH), des bandes pouvant indiquer la formation d'un complexe entre les espèces nitrées et l'ammoniac. Dans ces conditions, une quantité importante de nitrates reste inchangée après le contact avec l'ammoniac. En complément, les résultats de NH₃-SCR ont montré que l'argent n'avait pas d'influence sur cette activité.
- Lorsque le mélange (EtOH-O₂) est pré-adsorbé, l'ajout de (NO-O₂) entraîne principalement la formation de nitrates monodentés, ainsi que d'espèces de type HNO_x. L'ajout

d'ammoniac entraîne alors la disparition rapide de ces espèces en surface du matériau. La présence d'espèces HNO_x est à lier avec la phase métallique puisqu'elle permet la déshydrogénation de l'éthanol.

Une troisième voie d'obtention de N₂ a également été décelée en partie IV-4.3.3. L'ammoniac formé in situ peut, uniquement en présence d'éthanol ou d'acétaldéhyde, être oxydé en N₂ (à hauteur de 20%). Il semble que la présence des espèces H* joue également un rôle dans cette réaction. Cette réaction de SCO, bien que non désirée de manière générale dans le procédé de NH₃-SCR car elle entraîne une surconsommation de réducteur, traduit tout de même une réduction globale des NO_x puisque l'ammoniac peut provenir directement de la réduction des NO_x (en EtOH-SCR).

Il a été remarqué dans le chapitre III section 3 une limitation de la réaction de EtOH-SCR à basse température (T < 250°C). Cette limitation est principalement liée au manque de formation du nitrométhane, comme illustré dans la Figure IV-28. Or, ce dernier conduit aux réducteurs tels que les espèces isocyanates et l'ammoniac, ce dernier permettant, comme expliqué ci-avant, la réduction des espèces nitrées et HNO_x en surface du matériau. Logiquement, l'ajout d'ammoniac en plus de l'éthanol permet alors de palier à ce problème. L'ammoniac va alors réagir de la même manière qu'en EtOH-SCR, comme décrit dans la Figure IV-28 en (EtOH+NH₃)-SCR. C'est ainsi le moyen de contourner la non-formation d'espèces réductrices in situ.

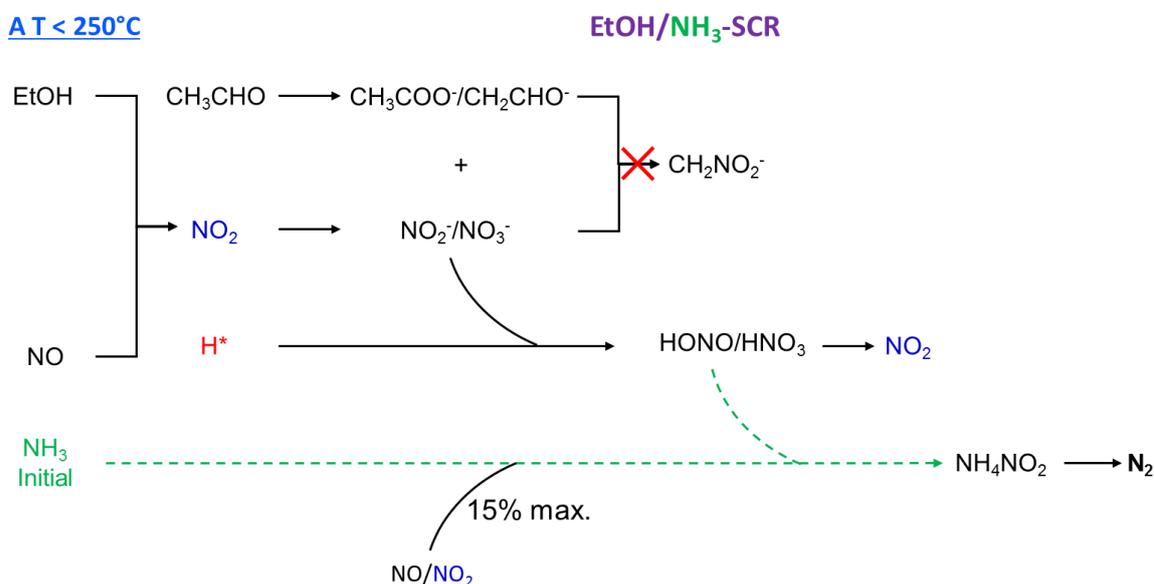


Figure IV-28. Schéma réactionnel d'obtention de N₂ en (EtOH+NH₃)-SCR à basse température.

Il a également été suggéré dans la littérature que l'activité en EtOH-SCR était limitée à basse température par l'accumulation de nitrates en surface du matériau. Il est également décrit que ce sont les nitrates monodentés qui réagissent le plus facilement avec l'éthanol [29]. Au regard des résultats obtenus dans la partie IV-6, il semble que cette affirmation ne soit pas totalement confirmée. En effet, après pré-adsorption du mélange (EtOH-O₂) puis (NO-O₂), l'ajout de NH₃ entraîne une chute de l'intensité des nitrates monodentés. Après ajout à 200°C d'ammoniac, il n'y

a donc plus de nitrates en surface du matériau, signe que ce n'est pas l'accumulation des nitrates mais plutôt le manque de réducteur qui inhibe l'activité. Il apparaît en présence de nitrates en surface du matériau que les nitrates bidentés et pontés sont préférentiellement consommés par l'ammoniac (Figure IV-25). Par conséquent, l'ammoniac réagit de manière différente suivant les espèces adsorbées en surface du matériau.

L'activité de NO_x à T > 400°C a été peu évoquée dans ce chapitre. Pourtant, l'ajout d'ammoniac entraîne également une hausse de l'activité, ce qui rend le système (EtOH+NH₃)-SCR optimal sur une plus large gamme de température. La perte d'activité en EtOH-SCR à T > 400°C est principalement due à la combustion de l'éthanol en CO₂, qui implique une diminution des sous-produits nécessaires à la réaction tels que CH₃CHO. Elle peut également être expliquée par la possible oxydation de l'intermédiaire de type nitrométhane en NO et NO₂, comme montré par Zuzaniuk et al. [38]. L'ajout supplémentaire d'ammoniac (en plus de l'ammoniac formé in situ) peut alors expliquer un gain d'activité supplémentaire, par réaction avec les espèces NO_x ou même HNO_x en surface du matériau, de la même manière qu'à basse température. A cette température, une partie de l'ammoniac ajouté doit être aussi directement oxydé en N₂, comme montré précédemment. Cependant, cette conversion reste limitée à hauteur de 20% sur le matériau 2%Ag/Al.

IV- 8. Conclusion

L'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR permet une augmentation significative de l'activité de NO_x sur le matériau 2%Ag/Al, en particulier pour T < 250°C. Dans un premier temps, il a été montré qu'il n'y a pas d'activité directe entre NH₃ et NO, signe d'une synergie de l'ajout d'ammoniac en présence d'éthanol. Après une investigation approfondie de cette réactivité par différents tests catalytiques, il a été établi que ce gain d'activité provenait de deux sources :

- L'aptitude de l'éthanol à permettre l'oxydation de NO en NO₂. Cette oxydation peut être réalisée par la décomposition de l'éthylnitrite ou bien de la réduction des espèces nitrées en surface du catalyseur par la présence d'espèces H*.
- L'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde qui permet la libération de ces espèces H*.

La présence de NO₂ permet la réalisation d'un mécanisme de type Fast-SCR de concert avec NO et NH₃ (mais également en NO₂-only). Les tests catalytiques ont cependant montré que cette réaction était limitée sur ce matériau, avec un maximum de 15% de conversion des NO_x dans nos conditions opératoires. Or, il a été observé que l'ajout de la même quantité de NH₃ en EtOH-SCR permettait des gains bien supérieurs (36% à 250°C). Cette réaction n'est donc pas la cause principale du gain d'activité.

L'étude de l'interaction entre NH₃ et les différents composés carbonés qui composent le mélange, principalement l'éthanol et l'acétaldéhyde, n'a pas permis de mettre en évidence une éventuelle réactivité qui pourrait expliquer ce gain. Cependant, il a tout de même été montré une compétition d'adsorption entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac sur les sites acides de l'alumine.

Finalement, il s'est avéré que la déshydrogénation de l'éthanol permettait la formation d'espèces H* en surface du matériau qui permettent par la suite l'activation des nitrates en surface du catalyseur pour leur réduction par l'ammoniac, de la même manière qu'en NH₃-SCR assisté par H₂. Ce mécanisme, très proche du procédé de NH₃-SCR classique, fait intervenir des espèces de HNO_x comme intermédiaires réactionnels. L'hypothèse selon laquelle les espèces H* permettent la formation de ces intermédiaires a ensuite été vérifiée par analyse in situ de l'adsorption de divers mélanges sur le catalyseur 2%Ag/Al. Il a également été mis en évidence diverses interactions entre l'ammoniac et les espèces adsorbées provenant de l'oxydation de l'éthanol et NO.

Ces résultats sont aussi une réponse à la faisabilité du procédé de NH₃-SCR assisté par H₂. En effet, il a été remarqué dès 2004 que ce système permettait une activité très importante à basse température [6]. Le principal inconvénient est la nécessité d'ajouter H₂, que ce soit de manière externe ou bien qu'il provienne de la combustion du carburant [16]. Comme constaté dans ce chapitre, le procédé de (EtOH+NH₃)-SCR s'appuie fortement sur le mécanisme de NH₃-SCR assisté par H₂. L'éthanol, en plus de permettre une activité de NO_x, fournit dès les basses températures (175°C) cet hydrogène nécessaire à l'activation des NO_x en surface du matériau pour leur réduction par NH₃. L'éthanol peut donc être envisagé comme un précurseur de « H₂ » sous forme liquide, de la même manière que l'urée en solution aqueuse pour l'ammoniac.

Ce chapitre montre finalement la capacité du catalyseur 2% Ag/Al à réduire les NO_x en présence d'une multitude de réducteurs : CH₃CHO, C₂H₅OH, H₂, NH₃ sans oublier les HC non oxygénés. Pour optimiser le système, il est alors possible d'imaginer un pot catalytique avec un catalyseur de DOC allégé et placé en aval du catalyseur de SCR. Les HC et H₂ provenant de la combustion du carburant pourraient ainsi aider l'éthanol et l'ammoniac pour la réduction des NO_x. L'optimisation de ce procédé peut également passer par l'optimisation du mélange de réducteurs.

Au vu des résultats de ce chapitre, le système EtOH/NH₃ semble donc être apte à permettre d'améliorer l'activité de NO_x à basse température, dans des conditions opératoires au plus proche de la réalité (NO principalement). Toutefois, l'activité à basse température reste encore limitée. Par exemple, à 200°C, ce sont 38% de NO_x qui sont convertis. Une optimisation du procédé est donc nécessaire. Parmi les solutions envisagées, il est possible de travailler sur le ratio entre l'ammoniac et l'éthanol, ou de doper le catalyseur pour une meilleure activité. Cependant, une solution simple consiste à utiliser le restant d'ammoniac et de NO_x (dont NO₂) non convertis pour effectuer la réaction de Fast-NH₃-SCR sur des matériaux adoptés, par l'intermédiaire d'un double-lit catalytique par exemple. Ces différents paramétrages font l'objet du chapitre suivant.

- [1] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, et T. Miyadera, « Reactivity of surface isocyanate species with NO, O₂ and NO+O₂ in selective reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 55, n° 3/4, p. 211-215, 1998.
- [2] Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe, et K. Yoshida, « Infrared study of catalytic reduction of lean NO_x with alcohols over alumina-supported silver catalyst », *Catal. Lett.*, vol. 39, n° 3-4, p. 265–267, 1996.
- [3] R. Burch, J. P. Breen, et F. C. Meunier, « 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.*, vol. 39, n° 4, p. 283-303, déc. 2002.
- [4] Y. Yeom, M. Li, W. Sachtler, et E. Weitz, « A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on γ -alumina supported silver », *J. Catal.*, vol. 238, n° 1, p. 100-110, févr. 2006.
- [5] A. Flura, « Réduction sélective catalytique des NO_x par des composés oxygénés », Poitiers, 2011.
- [6] M. Richter, R. Fricke, et R. Eckelt, « Unusual activity enhancement of NO conversion over Ag/Al₂O₃ by using a mixed NH₃/H₂ reductant under lean conditions », *Catal. Lett.*, vol. 94, n° 1-2, p. 115–118, 2004.
- [7] K. Shimizu et A. Satsuma, « Hydrogen assisted urea-SCR and NH₃-SCR with silver–alumina as highly active and SO₂-tolerant de-NO_x catalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 1-2, p. 202-205, nov. 2007.
- [8] D. E. Doronkin et al., « Study of the “Fast SCR”-like mechanism of H₂-assisted SCR of NO_x with ammonia over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113-114, p. 228-236, févr. 2012.
- [9] A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, et D. Duprez, « High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, p. 275-289, sept. 2012.
- [10] V. P. Tuguldurova, A. V. Fateev, V. S. Malkov, O. K. Poleschchuk, et O. V. Vodyankina, « Acetaldehyde–Ammonia Interaction: A DFT Study of Reaction Mechanism and Product Identification », *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, n° 16, p. 3136-3141, avr. 2017.
- [11] V. Vinogradoff et al., « Acetaldehyde Solid State Reactivity at Low Temperature: Formation of the Acetaldehyde Ammonia Trimer », *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, n° 9, p. 2225-2233, mars 2012.
- [12] L. Blackburn et R. J. K. Taylor, « In Situ Oxidation–Imine Formation–Reduction Routes from Alcohols to Amines », *Org. Lett.*, vol. 3, n° 11, p. 1637-1639, mai 2001.
- [13] E. Moiola, L. Schmid, P. Wasserscheid, et H. Freund, « pH effects in the acetaldehyde–ammonia reaction », *React Chem Eng*, 2017.
- [14] Y. F. Tham, J.-Y. Chen, et R. W. Dibble, « Development of a detailed surface mechanism for the selective catalytic reduction of NO_x with ethanol on silver alumina catalyst », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 2, p. 2827-2833, 2009.
- [15] H. Kannisto, H. H. Ingelsten, et M. Skoglundh, « Aspects of the Role of Hydrogen in H₂-Assisted HC–SCR Over Ag–Al₂O₃ », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13-20, p. 1817-1820, déc. 2009.
- [16] N. A. Sadokhina et al., « Dependence of the catalytic activity of Ag/Al₂O₃ on the silver concentration in the selective reduction of NO_x with n-hexane in the presence of H₂ », *Kinet. Catal.*, vol. 53, n° 1, p. 107-116, févr. 2012.
- [17] S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, et T. Hattori, « Promotion effect of H₂ on the low temperature activity of the selective reduction of NO by light hydrocarbons over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, n° 2, p. 179-186, mai 2003.
- [18] A. Satsuma, J. Shibata, K. Shimizu, et T. Hattori, « Ag Clusters as Active Species for HC-SCR Over Ag-Zeolites », *Catal. Surv. Asia*, vol. 9, n° 2, p. 75-85, mai 2005.
- [19] M. Richter, « The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, n° 4, p. 261-274, août 2004.

- [20] R. Brosius, K. Arve, M. Groothaert, et J. Martens, « Adsorption chemistry of NO_x on Ag/Al₂O₃ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x using hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 231, n° 2, p. 344-353, avr. 2005.
- [21] J. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. Hill, et C. Rioche, « A fast transient kinetic study of the effect of H₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with octane using isotopically labelled ¹⁵N₂ », *J. Catal.*, vol. 246, n° 1, p. 1-9, févr. 2007.
- [22] K. Shimizu, J. Shibata, et A. Satsuma, « Kinetic and in situ infrared studies on SCR of NO with propane by silver–alumina catalyst: Role of H₂ on O₂ activation and retardation of nitrate poisoning », *J. Catal.*, vol. 239, n° 2, p. 402-409, avr. 2006.
- [23] N. A. Sadokhina, D. E. Doronkin, P. V. Pributkov, V. I. Bukhtiyarov, R. I. Kvon, et A. Y. Stakheev, « H₂-Induced NO_x Adsorption/Desorption over Ag/Al₂O₃: Transient Experiments and TPD Study », *Top. Catal.*, vol. 54, n° 16-18, p. 1190-1196, nov. 2011.
- [24] W. L. Johnson, G. B. Fisher, et T. J. Toops, « Mechanistic investigation of ethanol SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ », *Catal. Today*, vol. 184, n° 1, p. 166-177, avr. 2012.
- [25] U. Bentrup, M. Richter, et R. Fricke, « Effect of H₂ admixture on the adsorption of NO, NO₂ and propane at Ag/Al₂O₃ catalyst as examined by in situ FTIR », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 55, n° 3, p. 213-220, févr. 2005.
- [26] T. Venkov, K. Hadjiivanov, et D. Klissurski, « IR spectroscopy study of NO adsorption and NO + O₂ co-adsorption on Al₂O₃ », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, n° 11, p. 2443-2448, mai 2002.
- [27] Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, et X. Yang, « Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, n° 3, p. 159-171, mai 2004.
- [28] S. Tamm, N. Vallim, M. Skoglundh, et L. Olsson, « The influence of hydrogen on the stability of nitrates during H₂-assisted SCR over Ag/Al₂O₃ catalysts – A DRIFT study », *J. Catal.*, vol. 307, p. 153-161, nov. 2013.
- [29] S. Kameoka, Y. Ukisu, et T. Miyadera, « Selective catalytic reduction of NO_x with CH₃OH, C₂H₅OH and C₃H₆ in the presence of O₂ over Ag/Al₂O₃ catalyst: Role of surface nitrate species », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 3, p. 367-372, 2000.
- [30] D. Stoilova, K. Cheshkova, et R. Nickolov, « Ftir spectroscopic study of NH₃ and no adsorption on alumina-supported manganese oxide catalyst », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 65, n° 2, p. 265–270, 1998.
- [31] M. Amblard, R. Burch, et B. W. L. Southward, « A study of the mechanism of selective conversion of ammonia to nitrogen on Ni/γ-Al₂O₃ under strongly oxidising conditions », *Catal. Today*, vol. 59, n° 3-4, p. 365-371, juin 2000.
- [32] R. Jin, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang, et T. Gu, « Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over MnCe oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study », *Chemosphere*, vol. 78, n° 9, p. 1160-1166, févr. 2010.
- [33] J. B. Peri, « Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry γ-Alumina », *J. Phys. Chem.*, vol. 69, n° 1, p. 231–239, 1965.
- [34] K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma, et T. Hattori, « Role of Acetate and Nitrates in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Alumina Catalyst as Investigated by FTIR », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 25, p. 5240-5245, juin 1999.
- [35] Y. Yu, J. Zhao, Y. Yan, X. Han, et H. He, « A cyclic reaction pathway triggered by ammonia for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136-137, p. 103-111, juin 2013.
- [36] K. Shimizu et A. Satsuma, « Selective catalytic reduction of NO over supported silver catalysts—practical and mechanistic aspects », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 8, n° 23, p. 2677-2695, 2006.

- [37] S. T. Korhonen, A. M. Beale, M. A. Newton, et B. M. Weckhuysen, « New Insights into the Active Surface Species of Silver Alumina Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO[†] », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 4, p. 885-896, févr. 2011.
- [38] V. Zuzaniuk, F. C. Meunier, et J. R. . Ross, « Differences in the Reactivity of Organo-Nitro and Nitrito Compounds over Al₂O₃-Based Catalysts Active for the Selective Reduction of NO_x », *J. Catal.*, vol. 202, n° 2, p. 340-353, sept. 2001.
- [39] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, et T. Hattori, « Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, n° 1–2, p. 151-162, février 2001.
- [40] J. Baltrusaitis, J. Schuttlefield, J. H. Jensen, et V. H. Grassian, « FTIR spectroscopy combined with quantum chemical calculations to investigate adsorbed nitrate on aluminium oxide surfaces in the presence and absence of co-adsorbed water », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 36, p. 4970, 2007.
- [41] S. Seisel, C. Börensen, R. Vogt, et R. Zellner, « The heterogeneous reaction of HNO₃ on mineral dust and γ -alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 6, n° 24, p. 5498-5508, 2004.
- [42] C. Börensen, U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, et R. Zellner, « Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO₂ or HNO₃ with Alumina as a Mineral Dust Model Compound », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 21, p. 5036-5045, juin 2000.
- [43] A. A. Tsyganenko et V. N. Filimonov, « Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides », *Spectrosc. Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 477-487, janv. 1972.
- [44] A. A. Tsyganenko et V. N. Filimonov, « Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides », *J. Mol. Struct.*, vol. 19, p. 579–589, 1973.
- [45] H. Knözinger et P. Ratnasamy, « Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites », *Catal. Rev.*, vol. 17, n° 1, p. 31-70, janv. 1978.

Chapitre V :
Optimisations du système
(EtOH+NH₃)-SCR

V- 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, le système de (EtOH+NH₃)-SCR a montré une activité élevée à T < 250°C, en présence de NO uniquement. La conversion des NO_x obtenue, supérieure à l'addition de celles obtenues respectivement en NH₃-SCR et EtOH-SCR sur le catalyseur 2% Ag/Al, a donc mis en évidence un effet de synergie du couple de réducteurs. Cependant, pour une application sur des véhicules, plusieurs points restent à approfondir et/ou améliorer :

- Bien que l'activité de NO_x ait été améliorée en condition défavorable (NO uniquement), elle reste cependant insuffisante. Une optimisation est encore nécessaire à basse température (T < 250°C).
- L'éthanol entraîne l'apparition de sous-produits carbonés, dont les principaux sont l'acétaldéhyde et le monoxyde de carbone. Ces sous-produits considérés comme polluants doivent être émis le moins possible et/ou traités, tout comme l'excès d'ammoniac.
- Depuis la mise en place de la norme Euro 6 (2014), de nombreux véhicules sont équipés de catalyseurs de NH₃-SCR. Cependant, le stockage de NH₃ embarqué sous forme gazeuse/liquide étant exclu, une solution aqueuse d'urée (AdBlue) est utilisée comme précurseur ammoniacal. L'urée est connue pour engendrer des réactions secondaires, notamment via la formation de l'intermédiaire HNCO [1], [2]. Une possible réactivité secondaire en mélange avec l'éthanol doit être examinée afin de proposer une solution unique embarquée contenant l'urée et l'éthanol en solution aqueuse.

Dans cette optique, une première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence des conditions opératoires (concentration en NH₃ et en éthanol, et rapport NO₂/NO_x entrant) sur la conversion des NO_x. Il s'agit également d'examiner la possibilité de limiter la concentration initiale en réducteur (éthanol principalement) et donc l'émission des sous-produits carbonés.

Toujours dans le but de promouvoir l'activité de NO_x en (EtOH+NH₃)-SCR, une deuxième partie est consacrée à l'optimisation du matériau catalytique. Les effets du pourcentage d'argent ainsi que de l'ajout de dopants métalliques ont ainsi été évalués.

Enfin, dans le but de profiter de l'aptitude du catalyseur 2% Ag/Al à oxyder NO en NO₂ à basse température (en présence de EtOH), la dernière partie est dédiée à la complexification du système catalytique, par l'ajout d'un catalyseur de NH₃-SCR de type 6% WO₃/Ce-Zr en aval de Ag/Al₂O₃. Dans cette configuration, l'utilisation d'une solution unique contenant à la fois l'urée et l'éthanol a également fait l'objet d'une étude spécifique. Ces tests permettent de conclure quant à une possible adaptation de ce système pour des véhicules.

V- 2. Variation des conditions opératoires en (EtOH+NH₃)-SCR avec le catalyseur 2%Ag/Al

L'étude de l'influence des conditions opératoires s'est portée principalement sur la variation des concentrations en EtOH et NH₃. L'effet du rapport NO₂/NO_x entrant sur l'activité de NO_x mesurée a également été examiné.

V- 2.1. Effet de la concentration en NH₃ ajouté

V- 2.1.1. Effet de la concentration en NH₃ sur la conversion des NO_x

Dans les travaux précédents rapportés dans ce manuscrit, la concentration en ammoniac était fixée à 400 ppm, correspondant à un ratio NH₃/NO_x α égal à 1. Dans cette partie, des tests ont été réalisés par ajouts croissants d'ammoniac entre 0 et 700 ppm en condition de EtOH-SCR. Pour rappel, le mélange comprend également 400 ppm NO, 1200 ppm EtOH, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂. La Figure V-1 rapporte la conversion des NO_x à 175, 200 et 250°C en fonction de la concentration en NH₃ ajouté.

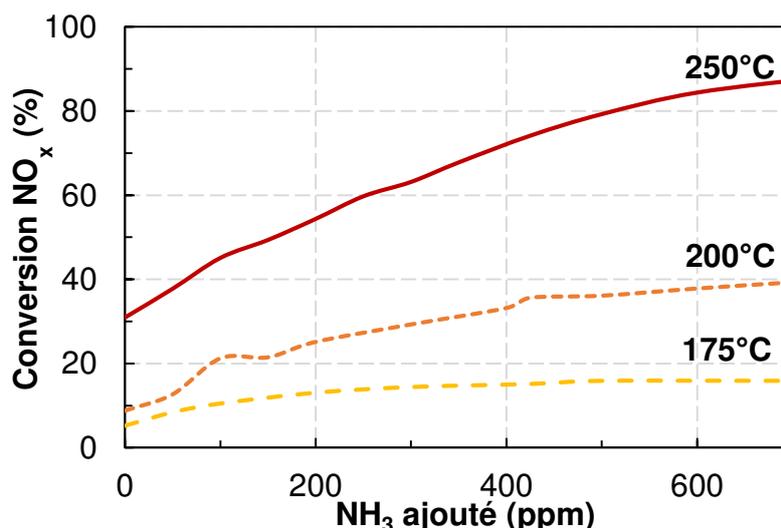


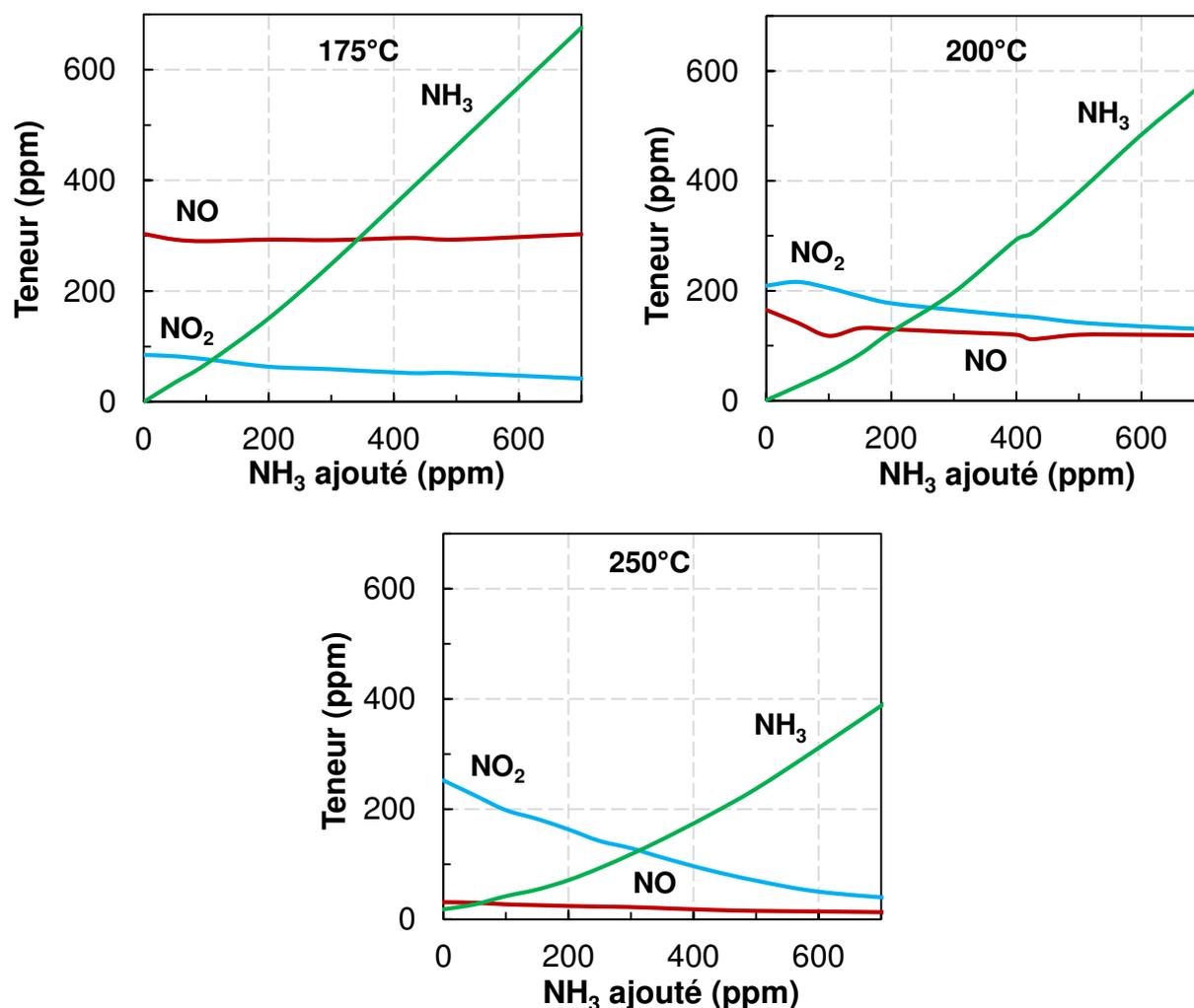
Figure V-1. Evolution de la conversion NO_x en fonction de la concentration d'ammoniac rajoutée en (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al, à 175, 200 et 250°C.

Quelle que soit la température étudiée, l'augmentation de la concentration en ammoniac permet l'amélioration de l'activité de NO_x. Plus la température est élevée, plus l'effet de la concentration d'ammoniac est prononcé. A 175°C, la conversion des NO_x passe de 7 à 16% avec l'ajout de 700 ppm de NH₃. A 200°C, elle augmente de 9 à 40%, et le gain est de 58% à 250°C. Par rapport à la conversion des NO_x obtenue avec 400 ppm d'ammoniac, l'ajout de 300 ppm supplémentaires à 250°C permet un gain de 15% de conversion.

V- 2.1.2. Effet de la concentration en NH₃ sur les concentrations des produits azotés

Les profils de concentration présentés dans les Figures V-2A, V-2B et V-2C montrent que NO₂ est le composé le plus affecté par l'ajout d'ammoniac. Ceci suggère une réaction entre NH₃ et NO₂

plutôt qu'avec NO. Pourtant, comme vu dans le chapitre précédent, le mécanisme de (EtOH+NH₃)-SCR, qui repose sur celui de H₂/NH₃-SCR, fait intervenir préférentiellement NO et NH₃. Cependant, sans réducteur, la présence des espèces H* entraîne la libération de NO₂. Il semble donc que ce soient probablement les nitrates qui réagissent avec NH₃ avant qu'ils ne soient décomposés sous forme de NO₂, d'où la baisse de concentration de ce dernier.



Figures V-2. Teneurs en NH₃, NO et NO₂ en sortie, en fonction de la quantité de NH₃ ajoutée en EtOH-SCR sur 2%Ag/Al ; à 175°C (A), 200°C (B) et 250°C (C).

Il n'a pas été possible de déterminer avec précision un rapport entre l'ammoniac converti et les NO_x consommés en plus par ces ajouts d'ammoniac. En effet, les valeurs calculées présentent une certaine dispersion. Le ratio calculé entre la quantité d'ammoniac convertie et la quantité de NO_x supplémentaire convertie augmente tout de même avec la température. Ce ratio, proche de 1 à 175°C, augmente à 1,1-1,2 à 200°C et atteint 1,3-1,4 à 250°C. La stœchiométrie entre NH₃ et les NO_x semble donc varier de la Standard/Fast-SCR à 200°C vers une contribution de la NO₂-SCR à 250°C.

V- 2.1.3. Effet de la concentration en NH₃ sur la conversion de l'éthanol

La Figure V-3 décrit l'évolution de la concentration en éthanol en fonction de la concentration d'ammoniac. A 175 et 200°C, la conversion en éthanol reste constante, en accord avec les résultats de la section IV-4.1 du chapitre précédent qui montrent qu'il n'y a pas de réactivité entre l'éthanol et l'ammoniac. A 250°C, la conversion en éthanol diminue très légèrement (de 87 à 82%), ce qui peut être attribué à la compétition d'adsorption entre l'éthanol et l'ammoniac sur les sites actifs du matériau comme vu précédemment (section IV-6.2.2 du chapitre précédent). Les concentrations en acétaldéhyde (cf. Annexe A.V-1) présentent les mêmes évolutions que celles décrites pour l'éthanol.

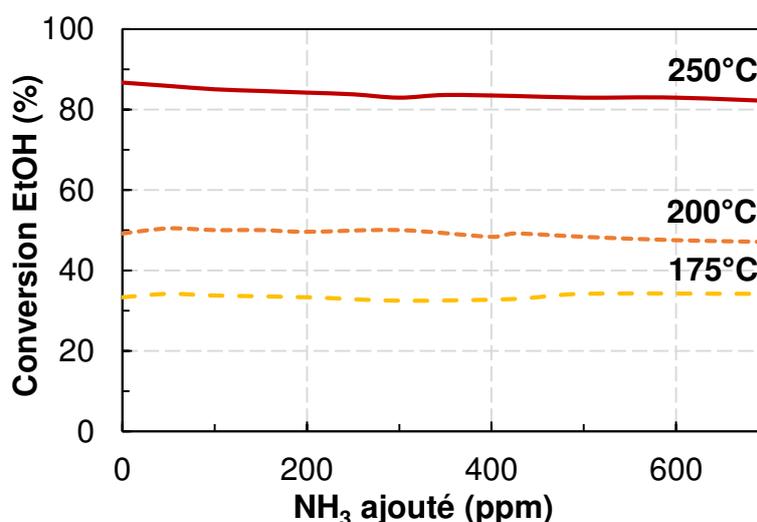


Figure V-3. Tests de (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al. Evolution de la conversion EtOH en fonction de la concentration initiale en ammoniac, à 175, 200 et 250°C.

V- 2.1.4. Bilan

La concentration en NH₃ avait été fixée à 400 ppm pour les tests du chapitre IV, afin de se placer dans les mêmes conditions qu'en NH₃-SCR classique (ratio 1 : 1 entre NH₃ et les NO_x). Les résultats montrent qu'ajouter plus de NH₃ peut permettre une amélioration conséquente de la conversion des NO_x, suivant la température. Pour une optimisation du procédé, ce paramètre est donc important. Il faut cependant prendre en compte la quantité de NH₃ en sortie. Les Figures V-2 mettent en évidence une forte proportion de NH₃ n'ayant pas réagi. Cette proportion, qui s'accroît avec l'augmentation de NH₃ injecté, diminue avec l'augmentation de la température. A 175°C, de 3 à 30% de l'ammoniac injecté est utilisé, suivant la quantité ajoutée, contre 45 à 65% à 250°C. Dans une ligne d'échappement comprenant un catalyseur de NH₃-SCR, un catalyseur d'ASC (« Ammonia Slip oxidation Catalyst ») est généralement placé après ce dernier, de sorte à oxyder l'ammoniac restant. Ce catalyseur comme expliqué dans l'état de l'art, est le plus souvent de type Pt/Al₂O₃ [3], [4]. Ce matériau est actif à basse température, et permet une conversion totale aux alentours de 200-250°C. Cependant, une partie de l'ammoniac est susceptible d'être oxydée en NO,

NO₂ voire N₂O, surtout entre 250 et 300°C [5], [6]. La quantité d'ammoniac rejetée est donc un facteur important à prendre en compte.

V- 2.2. Effet de la concentration en EtOH

De la même manière que dans la partie précédente, l'influence de la teneur initiale en éthanol a également été examinée. Cette-fois ci, le but est de vérifier s'il est possible de diminuer la concentration en EtOH tout en maintenant une activité élevée, afin d'éviter au maximum l'émission de composés carbonés comme l'acétaldéhyde et CO, même si un catalyseur de type ASC (Pt/Al₂O₃) permet également l'oxydation de ces derniers.

V- 2.2.1. Effet de la concentration en EtOH-SCR

Premièrement, des tests de EtOH-SCR ont été réalisés en divisant par deux la concentration en EtOH, avec 600 ppm de EtOH. Le reste du mélange réactionnel comprend 400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂. Les conversions des NO_x obtenues avec 600 et 1200 ppm de EtOH sont comparées sur la Figure V-4. Ainsi, la division par deux de la concentration en éthanol entraîne une baisse conséquente de la conversion des NO_x. Cette dernière est plus prononcée après 250°C, au moment de l'activation de la réaction conduisant au nitrométhane. Avec 600 ppm d'éthanol, la conversion des NO_x atteint un maximum de 75% à 400°C, alors qu'elle est quasiment totale entre 300 et 400°C avec 1200 ppm d'éthanol. Il apparaît ainsi un manque de réducteur dans le cas de la réaction de EtOH-SCR avec 600 ppm d'éthanol.

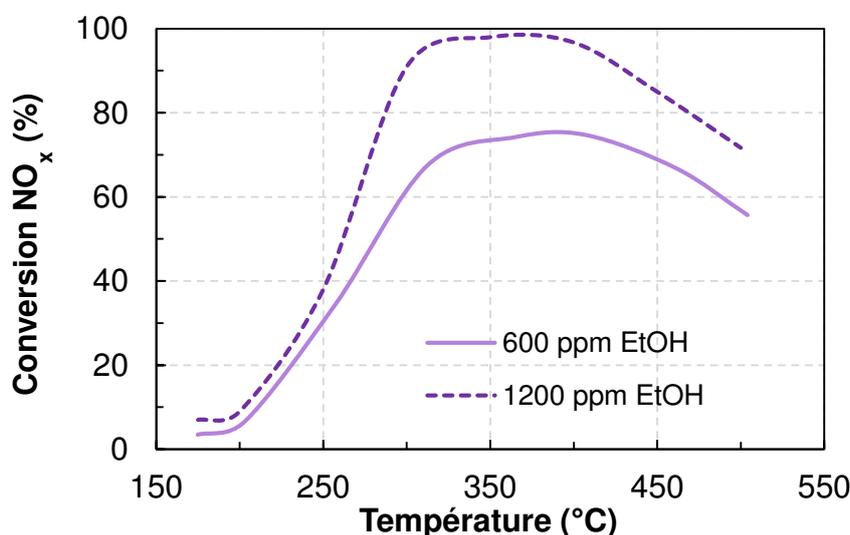


Figure V-4. EtOH-SCR avec 600 ou 1200 ppm de EtOH sur 2%Ag/Al. Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température.

La Figure V-5 révèle que les profils de conversion de l'éthanol obtenus avec 600 ou 1200 ppm sont identiques. Logiquement, la valeur de concentration en acétaldéhyde, principal sous-produit d'oxydation partielle de l'éthanol, est donc plus faible avec 600 ppm de EtOH. Par exemple, 180 ppm d'acétaldéhyde sont formés à 250°C avec 600 ppm de EtOH contre 420 ppm en présence du

double d'éthanol. Or, l'acétaldéhyde joue un rôle important dans l'obtention de N₂, que ce soit pour la formation du nitrométhane ou parce que sa présence induit celle des espèces H^{*}, nécessaires à l'activation des NO_x par l'ammoniac. Une faible concentration en acétaldéhyde doit donc induire un faible gain de conversion par l'ajout d'ammoniac.

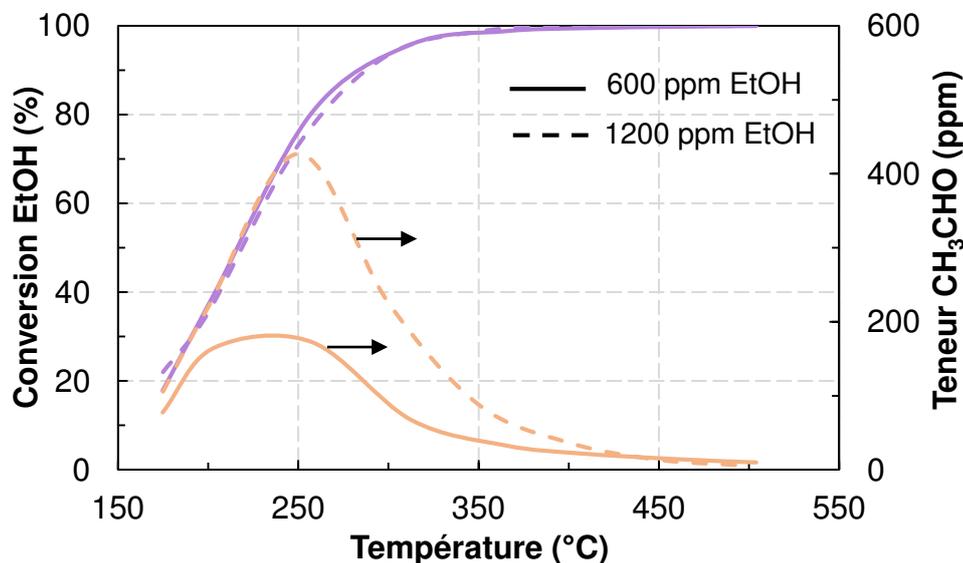


Figure V-5. EtOH-SCR avec 600 ou 1200 ppm de EtOH sur 2%Ag/Al. Evolution de la conversion EtOH et de la concentration en acétaldéhyde en fonction de la température.

V- 2.2.2. Effet de la concentration en (EtOH+NH₃)-SCR

Dans cette section, les profils de conversion des NO_x ont été comparés en (EtOH+NH₃)-SCR. Le mélange comprend donc 400 ppm NO, 400 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O et N₂, auxquels sont ajoutés 600 ou 1200 ppm d'éthanol.

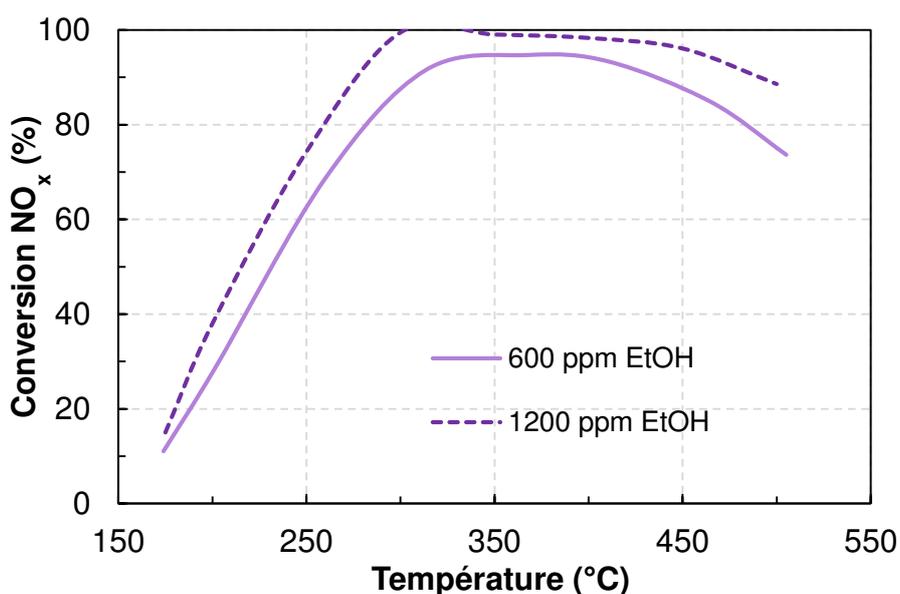


Figure V-6. (EtOH+NH₃)-SCR avec 600 ou 1200 ppm de EtOH sur 2%Ag/Al. Evolution de la conversion NO_x en fonction de la température.

L'ajout d'ammoniac entraîne, comme décrit dans le chapitre précédent (section IV-2.1), une augmentation considérable de la conversion des NO_x, que ce soit avec 600 ppm ou 1200 ppm d'éthanol. Bien que la conversion des NO_x soit plus faible en présence de deux fois moins d'éthanol (Figure V-6), le système 600 ppm EtOH/400 ppm NH₃ est tout de même très actif. De manière générale, la conversion des NO_x est diminuée de seulement 10% environ (alors que l'acétaldéhyde est divisé par plus de 2), au contraire de ce qui avait été obtenu en EtOH-SCR (Figure V-4). Ces résultats indiquent que l'ammoniac a également une très forte influence à T > 250°C, comme attendu d'après le mécanisme d'EtOH-SCR.

En se référant aux travaux du chapitre précédent (cf. partie IV-5.2) qui ont mis en évidence le rôle des espèces H^{*}, une comparaison des systèmes 600 ppm EtOH/NH₃ et H₂/NH₃ a été réalisée. La quantité de H₂ « activé » provenant de la déshydrogénation de l'éthanol a été déterminée par les valeurs de concentration en acétaldéhyde obtenues à 175, 200 et 250°C avec 600 ppm d'éthanol (cf. Figures IV-14). Ces concentrations en H₂ ont été introduites lors de tests en H₂/NH₃-SCR. Les conversions des NO_x correspondantes reportées dans le Tableau V-1, ont été comparées au gain que procure l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR pour chaque température. Il est constaté que la conversion des NO_x en H₂/NH₃-SCR est similaire au gain de conversion obtenu en (EtOH+NH₃)-SCR, ce qui confirme une fois de plus l'hypothèse selon laquelle les espèces H^{*} provenant de la déshydrogénation de l'éthanol sont responsables de l'activation des NO_x pour la réduction par NH₃ à basse température.

Tableau V-1. Comparaison de la conversion des NO_x obtenue en H₂/NH₃-SCR avec le gain de conversion des NO_x procuré par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR (600 ppm EtOH), à 175, 200 et 250°C sur 2%Ag/Al. Estimation de la quantité de H₂ à ajouter en NH₃-SCR par détermination de la quantité d'espèces H^{*} potentiellement formée (par déshydrogénation de EtOH en CH₃CHO) en condition de EtOH-SCR.

T (°C)	Eq. H ₂ « activé » formé (ppm)	Quantité H ₂ à ajouter en NH ₃ -SCR (ppm)	Conversion X _{NOx} H ₂ /NH ₃ -SCR (%)	Gain X _{NOx} ajout NH ₃ en EtOH-SCR (%)
175	80	185	9	8
200	160	250	21	22
250	180	220	33	34

V- 2.2.3. Bilan

Finalement, ces résultats indiquent que la diminution de la concentration en éthanol influe directement sur l'activité que peut procurer l'ajout d'ammoniac à T < 250°C, de par une diminution de l'apport d'espèces H^{*}. Cependant, la baisse d'activité liée à la diminution de la concentration en éthanol est moins marquée en (EtOH-NH₃)-SCR qu'en EtOH-SCR, du fait de l'intervention de

NH₃ dans le mécanisme de réduction des NO_x par EtOH pour T < 250°C. L'écart de conversion n'est que de 10% avec une quantité d'éthanol divisée par deux. Il est alors imaginable d'obtenir une conversion des NO_x en (EtOH-NH₃)-SCR équivalente à celle obtenue avec 1200 ppm EtOH avec seulement 800 ou 1000 ppm d'éthanol.

V- 2.3. Effet du rapport NO₂/NO_x entrant

Des tests de EtOH-SCR et de (EtOH+NH₃)-SCR ont également été conduits avec trois rapports NO₂/NO_x différents : 0 ; 0,5 et 1.

V- 2.3.1. EtOH-SCR

La Figure V-7 compare le profil de réduction des NO_x obtenu avec NO seul à ceux obtenus avec des rapports (NO₂/NO_x)_{entrée} de 0,5 et 1 en EtOH-SCR.

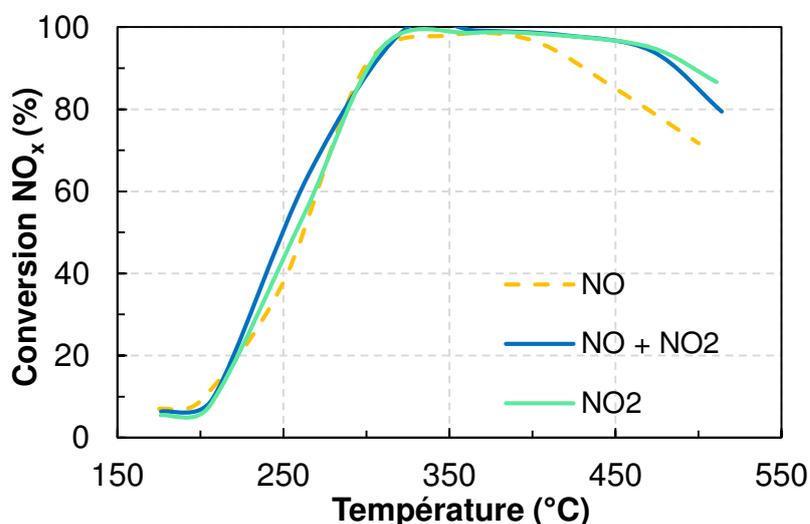


Figure V-7. Effet du rapport NO₂/NO_x entrant sur la conversion des NO_x en EtOH-SCR sur 2%Ag/Al, en fonction de la température. NO₂/NO_x = 0 ; 0,5 ; 1.

Il apparaît que la conversion des NO_x est peu affectée par le rapport NO₂/NO_x entrant. De 175 à 400°C, les profils obtenus sont proches, suggérant que l'ajout de NO₂ ne permet pas une amélioration de la conversion des NO_x même en condition « optimale » de Fast-SCR. Ce résultat pouvait toutefois être attendu dans la mesure où une quantité conséquente de NO₂ est émise à T < 300°C lorsque seul NO est introduit (cf. section IV-2.2). Par contre, il semble que l'ajout de NO₂ « ralentisse » la chute d'activité à T > 400°C, que ce soit avec NO₂/NO_x = 0,5 ou 1. Dans cette plage de température, la formation de NO₂ est thermodynamiquement défavorable. Cependant, la cinétique de réduction de NO₂ en NO est limitée et NO₂ est toujours présent en quantité sensible à ces températures, comme déduit du test de réduction de NO₂ (sans ammoniac, en présence de O₂) présenté dans la chapitre III (cf. partie III-3.3.3).

V- 2.3.2. (EtOH-NH₃)-SCR

La Figure V-8 regroupe les résultats obtenus en (EtOH+NH₃)-SCR pour des rapports NO₂/NO_x entrant égaux à 0, 0,5 et 1. En présence de NH₃, de 175 à 300°C, la conversion des NO_x est

globalement un peu plus élevée lorsque du NO₂ est introduit, avec un gain de conversion compris entre 5 et 15%. Par exemple à 175°C, 15% de NO_x sont convertis pour un rapport NO₂/NO_x nul, tandis que 19 et 26% de NO_x sont convertis pour un rapport égal respectivement à 0,5 ou 1. Cet écart de conversion que procure l'ajout de NO₂ en entrée est semblable à celui obtenu en NH₃-SCR avec (NO + NO₂) ou NO₂ seul (section IV-3), ce qui semble indiquer que l'éthanol n'intervient pas dans ce gain d'activité.

Globalement, la présence de NO₂ parmi les réactifs initiaux n'a pas un effet très marqué sur la conversion des NO_x à basse température, au contraire de ce qui est habituellement observé dans les procédés de NH₃-SCR classiques : l'ajout de NO₂ à basse température entraîne généralement une augmentation très importante de la conversion des NO_x. Le rapport NO₂/NO_x entrant n'est donc pas un paramètre clé du système en (EtOH+NH₃)-SCR sur Ag/Al.

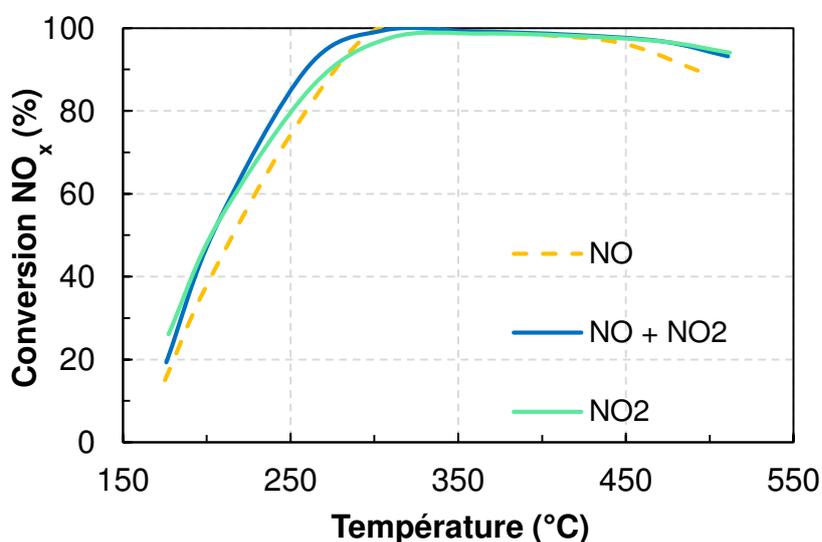


Figure V-8. Effet du rapport NO₂/NO_x entrant sur la conversion des NO_x en (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al, en fonction de la température.

V- 2.4. Conclusion

Une optimisation des conditions opératoires, en particulier du ratio entre les deux réducteurs, peut permettre une limitation de l'émission de sous-produits polluants tout en maintenant une activité deNO_x élevée. En ce qui concerne l'ammoniac, il n'y a pas de concentration optimale qui ressort de cette étude, l'effet de sa concentration sur la conversion des NO_x étant très différent suivant la température. Par contre, il semble possible de diminuer la concentration en EtOH sans affecter l'activité SCR. Une concentration comprise entre 800 et 1000 ppm (rapport C/N compris entre 4 et 5, sans prendre en compte l'ammoniac) pourrait suffire.

L'ajout de NO₂ directement dans le milieu n'a qu'un effet limité sur l'activité deNO_x du système, au contraire des systèmes classiques de NH₃-SCR. Ainsi, le système (EtOH+NH₃)-SCR, est très peu dépendant de l'activité d'un catalyseur de type DOC placé en amont, alors qu'il est parfois nécessaire d'augmenter la teneur en métaux nobles du DOC afin d'assurer un rapport NO₂/NO_x convenable avec le procédé SCR conventionnel.

V- 3. Optimisation du catalyseur Ag/Al

Dans cette optique, une première étude a consisté à modifier la nature du support avec la préparation de matériaux de type 1%Ag-5%WO₃/Ce-Zr et 2%Ag-5%WO₃/Ce-Zr. Ces résultats, non montrés, se sont révélés peu convaincants. La réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène étant majoritaire sur ce support, les matériaux se sont révélés quasiment inactifs en EtOH-SCR. Ceci montre l'importance du support Al₂O₃ dans la réactivité, notamment par son caractère amphotère, et sa capacité à conduire à l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde pour des matériaux de type Ag/Al₂O₃.

L'essentiel des travaux de cette partie s'est donc orienté sur l'optimisation de la phase métallique. Tout d'abord, trois matériaux de type Ag/Al contenant 2, 4 et 6% d'argent ont été comparés en (EtOH+NH₃)-SCR. Ensuite, une étude d'ajout de dopants métalliques sur le catalyseur 2%Ag/Al a été réalisée, notamment dans le but de favoriser la formation d'acétaldéhyde à basse température et ainsi promouvoir la conversion des NO_x.

V- 3.1. Effet de la teneur en argent

Une étude consacrée à la caractérisation des matériaux de type Ag/Al contenant 2, 4 et 6% massiques d'argent a été présentée dans le chapitre III, partie III.3.2. Dans l'ensemble, il a été montré que la teneur en argent ne modifie pas les propriétés structurales du support. Par contre, l'augmentation de la teneur en argent entraîne une perte d'acidité de Lewis, le catalyseur 6%Ag/Al présentant de ce fait une acidité relativement plus faible. L'état d'oxydation de l'argent est également impacté par sa teneur massique. Les résultats de TPR des trois matériaux ont permis de déterminer que le matériau contenant le moins d'argent est celui qui contient le plus d'espèces argent oxydables en surface du matériau. Ceci suggère une augmentation de la taille des particules d'argent avec l'augmentation de la teneur massique.

V- 3.1.1. En EtOH-SCR (rappels chapitre III section 2)

L'argent sous différentes formes oxydées étant considéré comme le moteur de l'activité SCR sur ces matériaux [7], [8], les résultats des tests de EtOH-SCR (1200 ppm de EtOH pour 400 ppm de NO) ont logiquement montré que le catalyseur 2%Ag/Al est le plus actif, ce que rapporte également la littérature [9].

Ces tests ont également permis de corrélérer la conversion des NO_x à la formation d'acétaldéhyde à 250°C, comme le rappelle la Figure V-9. Il est à noter cependant que l'obtention d'acétaldéhyde, bien que ce dernier soit primordial à la conversion des NO_x, n'est pas l'unique critère à l'activation de la réduction en N₂. Les matériaux de type Ag-WO₃/Ce-Zr, décrits en introduction de partie V-3, sont inactifs en conversion NO_x, bien qu'ils permettent la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde (entre 50 et 100 ppm à 250°C).

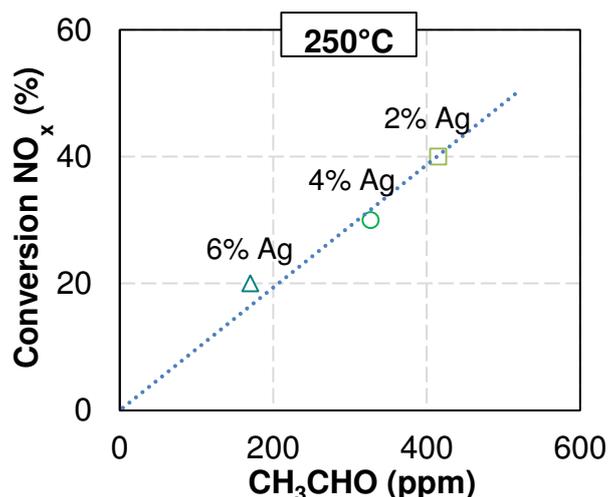
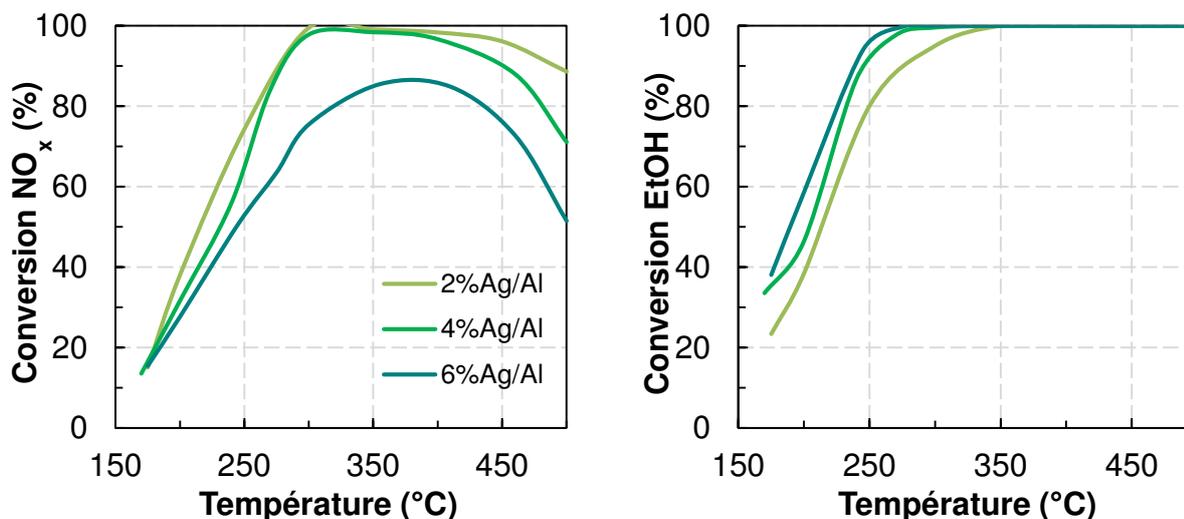


Figure V-9. EtOH-SCR. Relation entre la conversion des NO_x et l'émission de CH₃CHO à 250°C, pour une série de matériaux de type Ag/Al.

La Figure V-9 peut permettre de présager de l'activité de chaque matériau en (EtOH+NH₃)-SCR. En effet, la quantité d'acétaldéhyde présente dans le milieu réactionnel est liée à la quantité d'espèces H* en surface du matériau, permettant d'activer les NO_x pour la réduction par NH₃. Si l'on se réfère à la quantité d'acétaldéhyde à 250°C, le catalyseur 2%Ag/Al semble donc être aussi le plus à même de favoriser une conversion des NO_x en présence de NH₃. Pour le vérifier, des tests de (EtOH+NH₃)-SCR ont été réalisés sur cette série de matériaux.

V- 3.1.2. (EtOH+NH₃)-SCR

Pour rappel, le mélange réactionnel comprend 1200 ppm EtOH, 400 ppm NH₃, 400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O complétés par N₂. Les Figures V-10A et V-10B représentent respectivement les conversions des NO_x et EtOH en fonction de la température, pour chaque matériau.



Figures V-10. (EtOH+NH₃)-SCR sur une série de catalyseurs de type Ag/Al avec 400 ppm NO.

A : Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température.

B : Evolution de la conversion EtOH en fonction de la température.

Le catalyseur 6%Ag/Al se distingue par sa plus faible conversion des NO_x obtenue sur la gamme de température, la conversion atteignant un maximum de 85% à 400°C. Les catalyseurs 2%Ag/Al et 4%Ag/Al présentent quant à eux des profils de conversion des NO_x proches, comme observé en EtOH-SCR (cf. III-3.3.4). Cependant, le catalyseur 2%Ag/Al reste le plus actif avec environ 10% de conversion des NO_x supplémentaires entre 200 et 250°C. Ce catalyseur est également le plus actif à haute température, avec 89% de conversion des NO_x à 500°C contre 71% pour le 4%Ag/Al. L'hypothèse selon laquelle une forte concentration en acétaldéhyde permet la meilleure activité en ajoutant NH₃ est donc appuyée par ces tests catalytiques. Il faut cependant noter que le catalyseur 6%Ag/Al présente la meilleure conversion de l'éthanol à basse température (Figure V-10B). Comme vu dans la section III-3, le catalyseur 6%Ag/Al présente le plus d'argent sous forme métallique. Or, en HC-SCR, il est généralement considéré que l'argent métallique favorise la combustion des HC (oxygénés ou non) en CO₂ [7]. Ainsi, ce catalyseur, bien que plus actif pour la conversion de l'éthanol, ne permet pas une meilleure oxydation partielle de ce dernier en acétaldéhyde.

En conclusion, l'augmentation de la teneur en argent ne permet pas une meilleure conversion des NO_x en (EtOH-NH₃)-SCR, mais permet cependant de souligner l'importance de l'étape d'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde. Le catalyseur 2%Ag/Al, qui est le plus efficace des trois en EtOH-SCR, l'est donc également en (EtOH+NH₃)-SCR. C'est donc logiquement que ce matériau a été retenu pour l'étude de l'ajout de dopants métalliques.

V- 3.2. Ajout de dopants métalliques

Pour cette étude, cinq métaux ont été utilisés pour doper le catalyseur 2%Ag/Al. Ces métaux, sélectionnés d'après leurs propriétés rapportées dans la littérature, sont les suivants :

- Le ruthénium et l'indium, qui ont été rapportés comme actifs en EtOH-SCR [10], [11].
- Le cuivre, qui est un métal de transition couramment utilisé pour ses propriétés redox en NH₃-SCR, notamment sur des supports de type zéolithe [6], [12].
- Le niobium, dont les propriétés acides permettent une activité de NO_x élevée en NH₃-SCR à basse température [13], [14].
- L'or, qui présente une aptitude forte pour l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde à basse température [15].

Ces métaux ont été ajoutés à l'argent par co-imprégnation dans l'éthanol, de sorte à obtenir une teneur massique arbitrairement fixée à 0,5%. La préparation est détaillée en partie II-1.2. Une caractérisation texturale par physisorption de N₂ indique que l'ajout de chaque dopant n'a aucune influence sur la surface et le volume poreux des échantillons.

Les profils de conversion des NO_x obtenus en EtOH-SCR (1200 ppm de EtOH pour 400 ppm de NO) sont présentés dans la Figure V-11 et comparés à ceux obtenus avec le catalyseur 2%Ag/Al de référence.

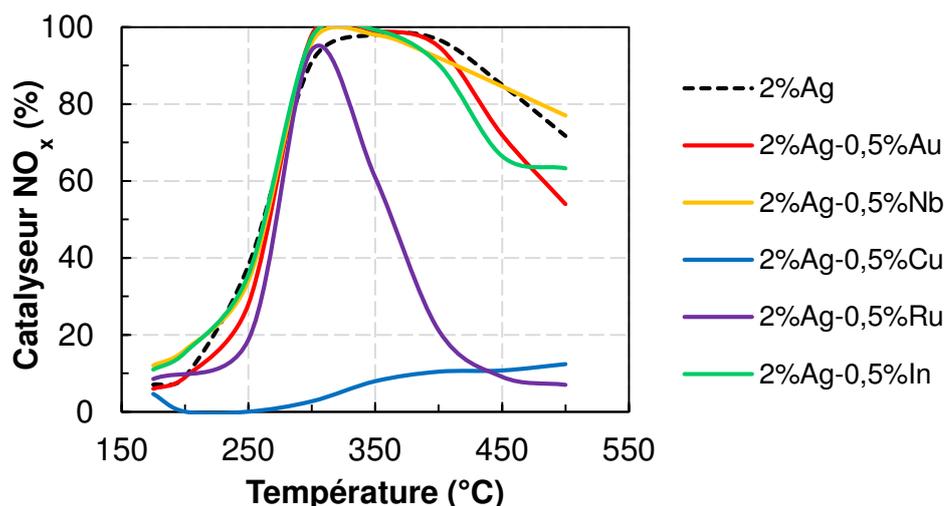


Figure V-11. Evolution de la conversion NO_x en fonction de la température, lors de tests de EtOH-SCR sur matériaux de type 2%Ag-0,5%X/Al.

Au vu des résultats, trois groupes de matériaux peuvent être distingués :

- Les catalyseurs Ag-Nb/Al, Ag-Au/Al et Ag-In/Al présentent des résultats proches de ceux obtenus avec la référence (2%Ag/Al).
- Le catalyseur Ag-Ru/Al, avec une conversion des NO_x passant par un optimum à 300°C (95% de conversion), suivi d'une chute rapide à plus haute température. Celle-ci va de pair avec la concentration en NH₃, produit de l'oxydation du nitrométhane. La chute de conversion des NO_x à T > 300°C peut donc être expliquée soit par la réaction de SCO de l'ammoniac en NO et NO₂, soit par l'oxydation totale de l'éthanol. Cette deuxième hypothèse est plus vraisemblable car ce catalyseur se trouve être le plus actif pour la conversion de EtOH, en CO₂ majoritairement, ce qui indique une activité oxydante trop élevée apportée par le ruthénium.
- L'Ag-Cu/Al qui présente une conversion des NO_x nulle entre 175 et 300°C, puis une conversion relativement limitée jusqu'à 500°C (12% de conversion des NO_x au maximum). Ce matériau se révèle aussi être le moins actif pour la conversion de l'éthanol. Cette inhibition de l'activité, par la présence de cuivre, apparaît liée au rapport NO₂/NO_x nul en sortie.

L'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR entraîne logiquement une augmentation de la conversion des NO_x (Figure V-12) pour la plupart des matériaux, excepté pour Ag-Cu/Al. Cette inhibition pourrait être due à un dépôt du cuivre sur les sites acides de Lewis de l'alumine, sites actifs de la SCR.

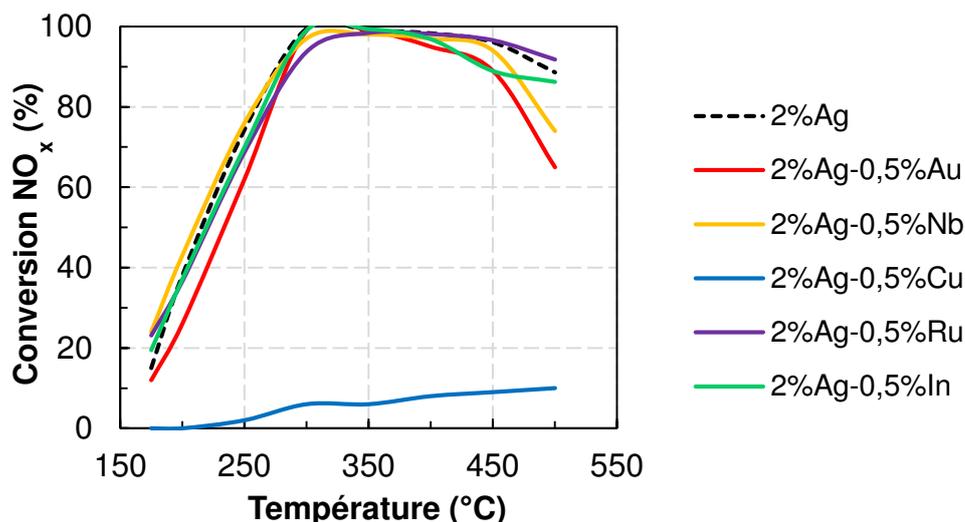


Figure V-12. Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température, lors de tests de (EtOH+NH₃)-SCR sur matériaux de type 2%Ag-0,5%X/Al.

La plupart des matériaux testés présentent un profil de conversion des NO_x proche de la référence, excepté pour Ag-Au/Al qui se distingue par une conversion des NO_x moindre. Une chute de conversion des NO_x est également plus marquée à T > 400°C pour l'Ag-Nb/Al et l'Ag-In/Al. Dans le cas du catalyseur Ag-Ru/Al, l'ajout de NH₃ inhibe la conversion en cloche observée en EtOH-SCR (Figure V-11) et permet une activité similaire à la référence, probablement car le ruthénium, trop actif pour l'oxydation de l'éthanol en CO₂ à T > 300°C, empêche la formation de réducteurs in situ nécessaire à la réduction des NO_x.

De manière générale, aucun dopant ne permet d'améliorer la conversion des NO_x de manière conséquente.

V- 3.3. Conclusion

Finalement ni l'augmentation de la teneur massique en argent, ni l'ajout de dopants métalliques n'ont permis l'amélioration conséquente de la conversion des NO_x en (EtOH+NH₃)-SCR. Le catalyseur 2%Ag/Al se révèle donc être le meilleur matériau testé à ce jour pour ce système.

V- 4. Configuration double-lit 2%Ag/Al + 6%WO₃/Ce-Zr

V- 4.1. Introduction

Après l'étude de l'optimisation des conditions opératoires puis du matériau catalytique, il ressort une difficulté à améliorer considérablement l'activité de NO_x à basse température ($T < 250^{\circ}\text{C}$). Certes, il est possible d'augmenter la concentration en NH₃ pour améliorer l'activité (surtout à 250°C). Cependant, le rejet d'une quantité importante d'ammoniac peut être un problème si le catalyseur de garde (ASC) n'est pas assez efficace pour effectuer son oxydation en N₂.

En parallèle, il a été enregistré une importante concentration de NO₂ en aval du lit catalytique en EtOH-SCR pour des températures inférieures à 250°C. Ce NO₂, comme le montre la Figure IV-3, n'est pas entièrement consommé par l'ajout d'ammoniac ((EtOH+NH₃)-SCR). Or, sur des matériaux classiques de NH₃-SCR, la réaction de Fast-SCR est fortement favorisée, même à basse température. Puisqu'il reste de l'ammoniac, NO et NO₂, il peut être envisageable d'ajouter un catalyseur classique de NH₃-SCR et ainsi améliorer considérablement l'activité à basse température. L'idée est donc de réaliser un double-lit constitué premièrement du catalyseur 2%Ag/Al puis d'un catalyseur de NH₃-SCR placé en aval, comme illustré dans la Figure V-13. Il est à noter que les matériaux sont superposés, sans séparation physique. Le catalyseur de NH₃-SCR sélectionné est de type WO₃/Ce-Zr. Ces matériaux ont l'avantage : (i) d'être actifs avec différents ratio NO₂/NO_x initiaux ; (ii) de pouvoir jouer le rôle d'un catalyseur ASC en oxydant l'ammoniac en N₂ avec une très forte sélectivité [16]. Dans la partie III.2 de ce manuscrit, trois matériaux WO₃/Ce-Zr avec des teneurs variables en tungstène ont été évalués. Le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr s'étant révélé le plus actif en NH₃-SCR, il a été logiquement retenu pour la réalisation d'un double-lit.

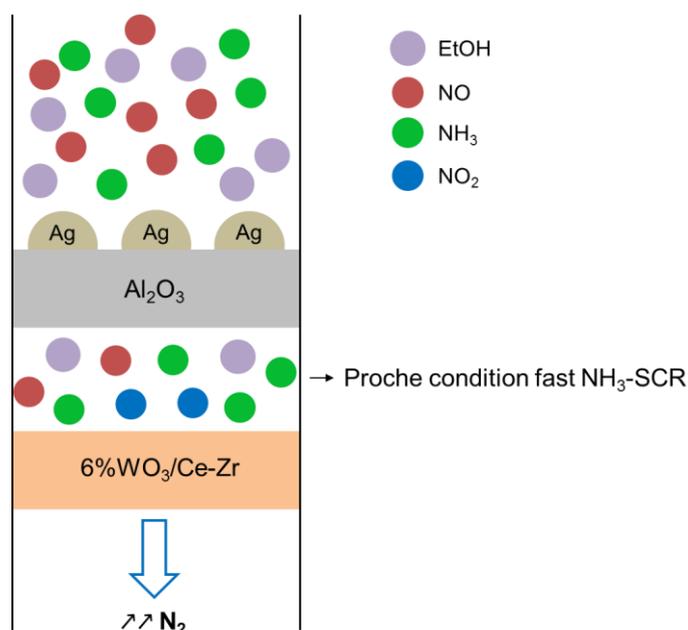


Figure V-13. Illustration de la configuration du double-lit 2%Ag/Al – 6%WO₃/Ce-Zr

V- 4.2. Activité du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr en SCR

Avant d'évaluer la configuration double-lit 2%Ag/Al – 6%WO₃/Ce-Zr, il est tout d'abord nécessaire de rappeler les résultats d'activité déjà mentionnés dans la partie III-2 pour le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr seul en SCR avec NH₃, comparés aux résultats des tests de EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR sur ce même matériau.

V- 4.2.1. Activité du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr en SCR avec NH₃ (rappels)

Les propriétés catalytiques du matériau 6%WO₃/Ce-Zr en NH₃-SCR ont été évaluées, en fonction du rapport NO₂/NO_x entrant, dans la section III-2.4. La Figure V-14 rappelle les résultats obtenus :

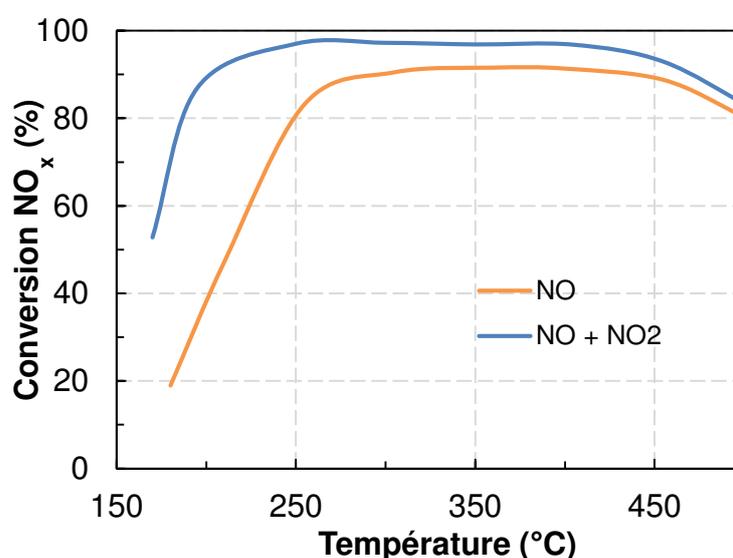


Figure V-14. Effet du rapport NO₂/NO_x entrant sur la conversion des NO_x, en NH₃-SCR sur 6%WO₃/Ce-Zr (rappels). Conditions : 400 ppm NH₃, 400 ppm NO_x (400 ppm NO en Standard-SCR ou 200 ppm NO + 200 ppm NO₂ en Fast-SCR), 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O complétés par N₂.

Cette figure met en lumière l'importance d'avoir du NO₂ disponible dès les basses températures pour activer la réaction de NH₃-SCR sur ce type de matériaux. Par exemple en condition de Standard SCR, la conversion des NO_x n'est que de 19% à 175°C, contre 52% avec la présence de NO+NO₂.

V- 4.2.2. Activité du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr en SCR avec EtOH

Pour mesurer l'activité du matériau en EtOH-SCR, 1200 ppm de EtOH sont injectés pour réduire 400 ppm de NO. Dès 175°C, le catalyseur permet l'oxydation de l'éthanol, ce dernier étant totalement converti à partir de 320°C (Figure V-15). Cependant, la conversion des NO_x obtenue avec l'éthanol comme seul réducteur est très limitée, avec un maximum de 7% vers 300°C (Figure V-15). De plus, peu de NO est oxydé en NO₂ (cf. Annexe A.V-2). Environ 20 ppm de NO₂ sont formés à T = 450°C, qui proviennent de la réaction entre NO et l'éthanol dans la phase gaz (cf. partie III-3.3.1). Contrairement aux catalyseurs de type Ag/Al, la présence d'ammoniac dans les

produits de réaction n'est pas détectée, signe que la formation d'intermédiaires réducteurs (comme le nitrométhane) est limitée ou n'a pas lieu. Ce catalyseur n'est donc pas efficace pour réduire les NO_x en présence d'éthanol.

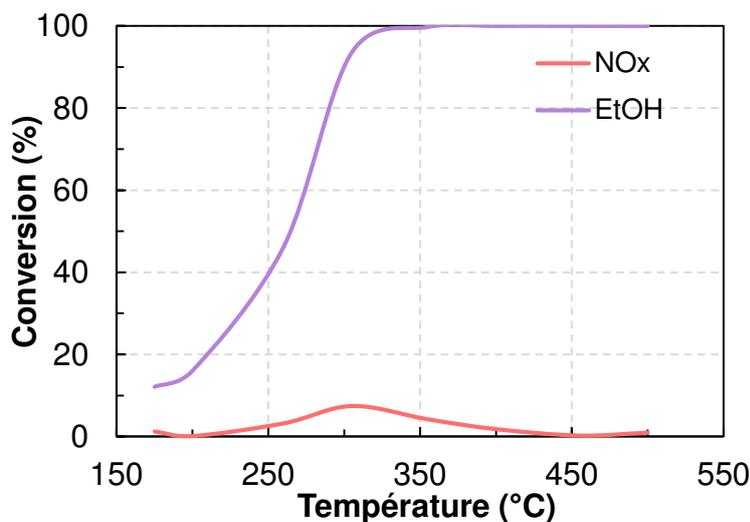


Figure V-15. Test de EtOH-SCR sur le 6% WO₃/Ce-Zr. Evolution des conversions des NO_x et de EtOH en fonction de la température.

La Figure V-16 présente les profils de concentration des principaux sous-produits de l'oxydation partielle de l'éthanol obtenus avec le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr. Contrairement aux matériaux de type Ag/Al, l'oxydation de l'éthanol se caractérise par la formation de faibles quantités d'acétaldéhyde, avec un maximum de 160 ppm obtenu vers 250°C (contre 420 ppm à la même température avec le catalyseur 2% Ag/Al). Le matériau 6% WO₃/Ce-Zr se caractérise également par une forte concentration en éthylène et en CO à partir de 300°C. Dans cette gamme de température, le catalyseur favorise donc la réaction de déshydratation plutôt que la réaction de déshydrogénation de l'éthanol.

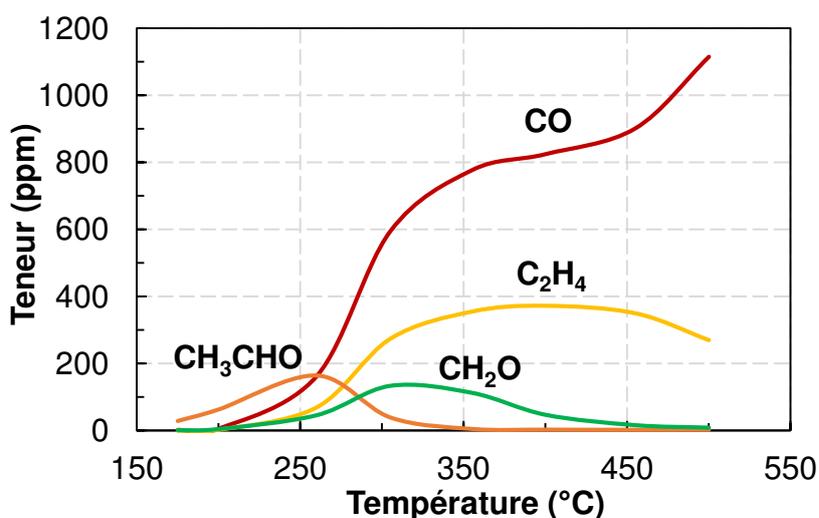


Figure V-16. Test de EtOH-SCR sur le 6% WO₃/Ce-Zr. Evolution des concentrations en sous-produits carbonés en fonction de la température.

V- 4.2.3. Activité du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr en SCR avec EtOH/NH₃

Le catalyseur a également été évalué en (EtOH+NH₃)-SCR. La Figure V-17, rapporte la conversion des NO_x et les conversions des deux réducteurs utilisés, en fonction de la température. La conversion des NO_x passe de 13 à 70% entre 175 et 350°C puis se maintient autour de cette valeur jusqu'à 450°C. Au-delà de 450°C, la conversion chute légèrement. Cette réactivité est à corrélérer avec la conversion d'ammoniac. De 175 à 250°C, la conversion en NH₃ est identique à la conversion des NO_x, indiquant que la réaction de Standard-SCR a lieu. A partir de 250°C, la conversion en NH₃ devient plus importante que la conversion des NO_x, pour atteindre 93% à 350°C. La chute de conversion des NO_x à T > 450°C est ainsi corrélée à la probable oxydation d'une partie de l'ammoniac ajouté.

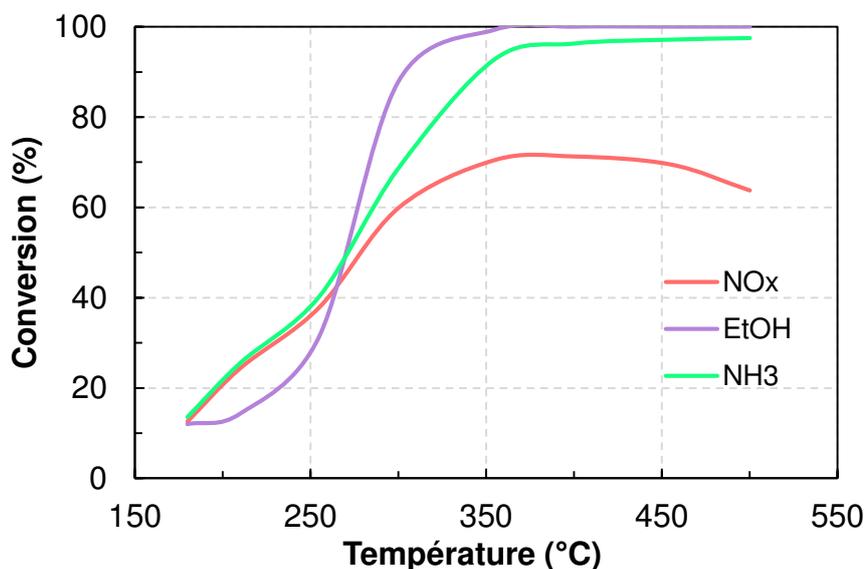


Figure V-17. Test de (EtOH+NH₃)-SCR sur le 6%WO₃/Ce-Zr. Evolution des conversions des NO_x, de EtOH et de NH₃ en fonction de la température.

La comparaison des Figures V-14 et V-17 montre que la conversion des NO_x obtenue en (EtOH+NH₃)-SCR est moins élevée qu'en NH₃-SCR. A 250°C, une conversion des NO_x de 40% est mesurée en présence de EtOH et NH₃, contre le double avec NH₃ seul. Ainsi, la présence d'éthanol, qui ne permet pas de conversion des NO_x, inhibe également la réaction de NH₃-SCR sur le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr. Ceci est confirmé par l'allure du profil de conversion EtOH qui est décalée vers les plus hautes températures en présence d'ammoniac, témoignant d'une compétition d'adsorption entre les deux réducteurs. A titre d'exemple, la conversion de EtOH passe d'environ 40 à 30% à 250°C par l'ajout d'ammoniac. Cette baisse de conversion entraîne une plus faible concentration des sous-produits carbonés, dont l'acétaldéhyde (cf. Annexe A.V-3).

Pour conclure, le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr n'est pas actif pour la réduction des NO_x par l'éthanol. De plus, dans le cas d'un mélange EtOH+NH₃, l'éthanol inhibe la réaction de NH₃-SCR. Des interactions entre les deux réducteurs, déjà mises en évidence sur les matériaux de type Ag/Al, semblent être à l'origine de cette baisse d'activité. Dans le cadre de la configuration double-lit

Ag/Al + WO₃/Ce-Zr, il existe donc un risque que l'éthanol résiduel et ses sous-produits carbonés (après passage du mélange gazeux sur le premier lit) inhibent en partie l'activité du second lit.

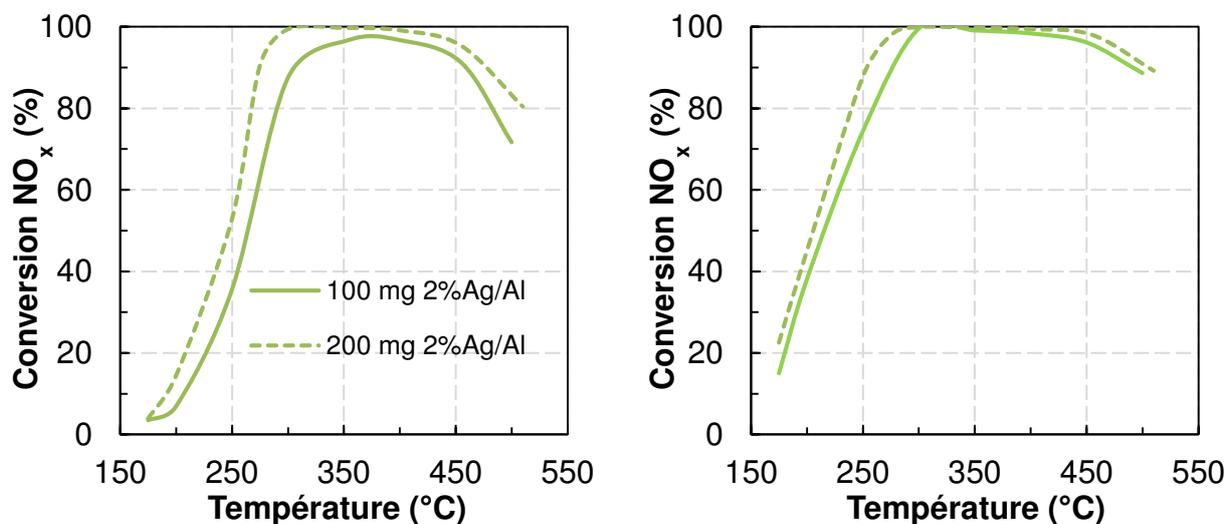
V- 4.3. Activité du double lit en EtOH-SCR et (EtOH+NH₃)-SCR

La configuration double-lit met en œuvre 100 mg de 2% Ag/Al suivi de 100 mg 6% WO₃/Ce-Zr. Etant donné la masse totale de catalyseur doublée par rapport aux tests menés avec un « simple » lit (100mg de catalyseur et 100mg de SiC), des tests préliminaires ont été réalisés avec 200 mg de 2% Ag/Al et 200 mg de 6% WO₃/Ce-Zr. L'objectif est ici de pouvoir comparer les résultats à masse égale de catalyseur.

V- 4.3.1. Tests préliminaires avec une quantité double de catalyseur

a) Catalyseur 2%Ag/Al

Les évolutions de la conversion des NO_x en fonction de la masse de catalyseur mise en œuvre (100 mg de catalyseur + 100 mg de SiC ou bien 200 mg de catalyseur) sont présentées Figure V-18A (EtOH-SCR) et Figure V-18B ((EtOH+NH₃)-SCR).

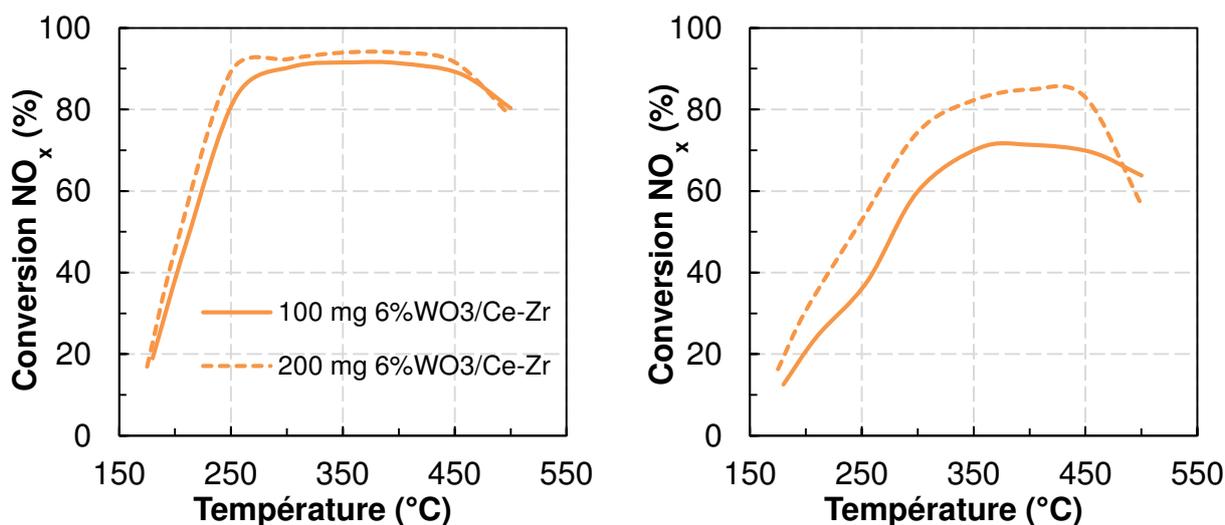


Figures V-18. Tests de EtOH-SCR (A) et de (EtOH+NH₃)-SCR (B). Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température, avec 100 ou 200 mg de 2%Ag/Al.

Que ce soit en présence d'éthanol seul ou mélangé à l'ammoniac, le fait de doubler la masse de catalyseur procure le même effet, à savoir une augmentation globale de 5-10 points de conversion. A 175°C, la conversion des NO_x passe de 15 à 23% en condition de (EtOH+NH₃)-SCR par l'ajout de 100 mg de 2% Ag/Al. Ainsi, cette augmentation de la conversion reste faible au vu de la quantité de catalyseur rajoutée.

b) Catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr

Le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr a également été évalué en fonction de la masse mise en jeu (100 ou 200 mg de catalyseur), en (EtOH+NH₃)-SCR et en NH₃-SCR. En NH₃-SCR (Figure V-19A), un écart moyen de 5 points de conversion des NO_x est constaté en présence de 100 mg de catalyseur supplémentaires. Cet écart est toutefois plus élevé pour les tests de (EtOH+NH₃)-SCR, comme le montre la Figure V-19B.



Figures V-19. Tests de NH₃-SCR (A) et de (EtOH+NH₃)-SCR (B). Evolution de la conversion des NO_x en fonction de la température, avec 100 ou 200 mg de 6% WO₃/Ce-Zr.

Cet effet peut être expliqué par la présence de l'éthanol, qui inhibe une partie de la réactivité du matériau en NH₃-SCR. Avec une masse plus importante, un nombre de sites actifs plus important permet donc une amélioration de la conversion des NO_x, même si cette dernière reste plus limitée que celle obtenue en NH₃-SCR sans éthanol.

V- 4.3.2. Activité du double-lit en EtOH-SCR

Le double-lit, composé de 100 mg de 2% Ag/Al placés en amont de 100 mg de 6% WO₃/Ce-Zr, a été évalué dans un premier temps en EtOH-SCR (1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O, N₂). Dans la Figure V-20 sont comparés les conversions en éthanol et les concentrations en acétaldéhyde obtenues, soit avec 100 mg de 2% Ag/Al, soit avec le double-lit.

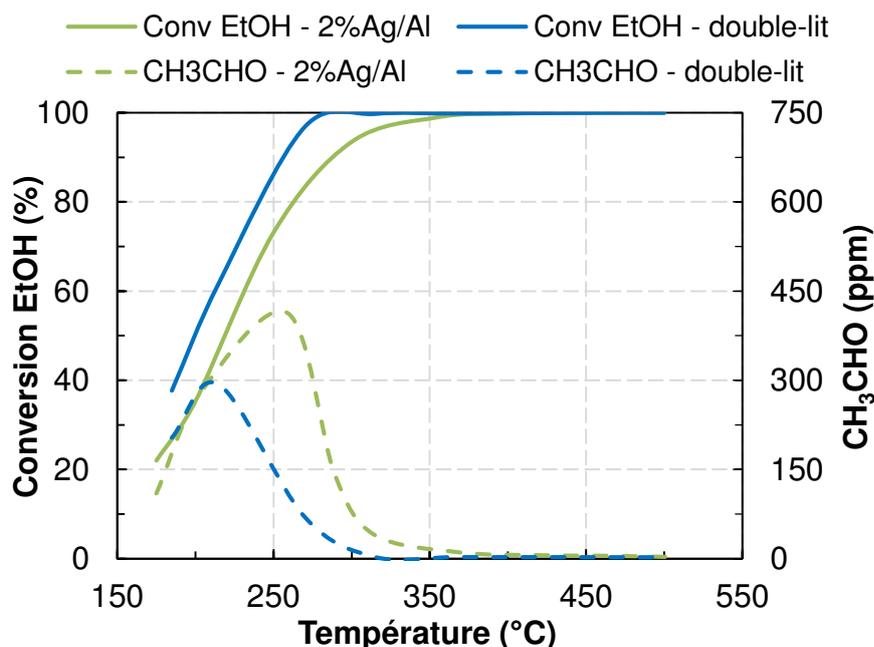


Figure V-20. Tests de EtOH-SCR. Evolutions de la conversion d'éthanol et de la concentration d'acétaldéhyde en fonction de la température, sur 2%Ag/Al (100 mg + 100 mg de SiC) ou sur double-lit (200 mg).

En EtOH-SCR, la conversion de l'éthanol est nettement améliorée sur le double-lit dès 175°C, en comparaison du catalyseur 2%Ag/Al. Par exemple, la conversion passe de 35% à 55% à 200°C. Cette augmentation est expliquée par l'aptitude du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr à activer l'oxydation de l'éthanol dès 175°C, comme illustré en Figure V-15. La concentration en acétaldéhyde est également impactée par le double-lit, une diminution conséquente étant observée à partir de 200°C. A 250°C, sa concentration est proche de 420 ppm avec le catalyseur 2%Ag/Al, contre 150 ppm avec le double-lit, soit une concentration presque trois fois moindre. Cette consommation suggère une réactivité spécifique de l'acétaldéhyde sur le 6%WO₃/Ce-Zr. Ce point est étudié plus en détail dans la partie V-4.3.4.

Les profils de conversion des NO_x et de concentration en NO₂ sont comparés dans la Figure V-21 en fonction de la nature du lit catalytique. Le Tableau V-2 regroupe les concentrations en NH₃ mesurées en sortie de réacteur dans ces conditions. De 175 à 230°C, le double-lit ne permet pas une meilleure conversion des NO_x en EtOH-SCR. Ce n'est qu'à partir de 230°C que la conversion des NO_x se trouve améliorée par la présence du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr. A 250°C, elle passe de 38% avec le catalyseur 2%Ag/Al à 53% sur double-lit. Cette amélioration est à lier avec la capacité du catalyseur 2%Ag/Al à générer NH₃ in situ, comme reporté dans le Tableau V-2. En effet, en EtOH-SCR, NH₃ est formé à partir de 250°C sur le catalyseur 2%Ag/Al, température correspondant à l'activation de la réaction conduisant au nitrométhane (cf. partie III-3.4). Sur le double-lit, la concentration en NH₃ est abaissée, signe d'une consommation de ce dernier par le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr. Le gain de conversion des NO_x obtenu en EtOH-SCR sur double-lit (Figure V-21) peut donc en partie être expliqué par la réaction de Fast-SCR. Cependant, à 250°C par exemple, ce sont seulement 11 ppm de NH₃ qui sont consommés par le double-lit, pour une conversion des NO_x

supplémentaire estimée à 15%. Par conséquent, le gain de conversion des NO_x ne peut être entièrement attribué à l'activité du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr en NH₃-SCR.

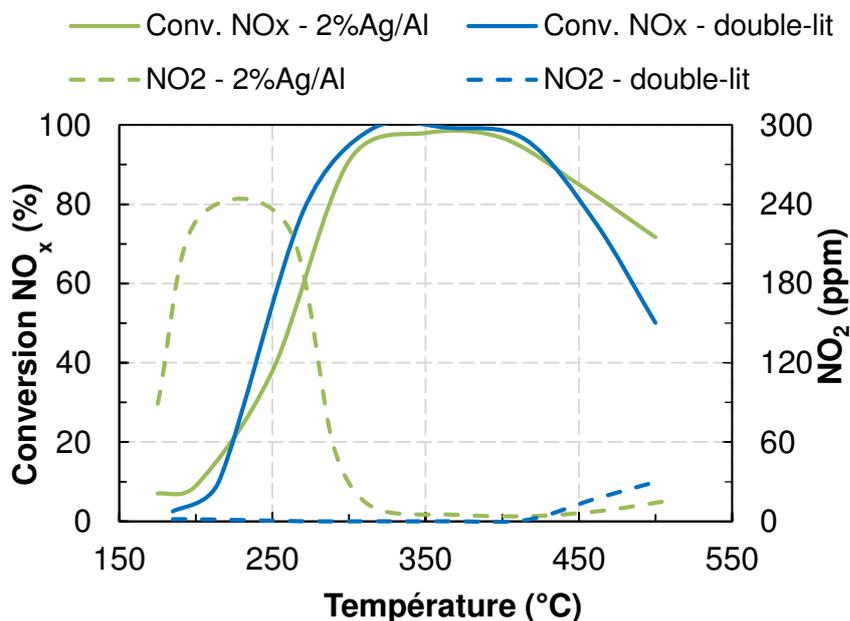


Figure V-21. Tests de EtOH-SCR. Evolutions de la conversion des NO_x et de la concentration en NO₂ en fonction de la température, sur 2%Ag/Al (100 mg + 100 mg de SiC) ou sur double-lit (200 mg).

La concentration de NO₂ est également fortement impactée par la présence du double-lit. L'ajout du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr entraîne la consommation totale de ce dernier de 175 à 400°C, alors que des teneurs supérieures à 220 ppm sont émises par le catalyseur 2% Ag/Al entre 200 et 250°C. Toutefois, cette forte consommation de NO₂ ne conduit pas directement à la conversion des NO_x. NO₂ est donc réduit en NO par le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr. Cette réaction est probablement liée à la consommation de l'acétaldéhyde reportée en Figure V-20. Ce point est détaillé en partie V-4.3.4.

Tableau V-2. Concentrations de NH₃ en sortie de réacteur en EtOH-SCR en fonction de la nature du lit catalytique.

Température (°C)	NH ₃ (ppm)	
	2%Ag/Al (100mg)	2%Ag/Al (100 mg) + 6%WO ₃ /Ce-Zr (100 mg)
175	1	0
200	2	1
250	16	5
300	100	81
350	145	69
400	138	40
450	95	1
500	58	0

V- 4.3.3. Activité du double-lit en (EtOH+NH₃)-SCR

Finalement, le double-lit a été évalué en (EtOH+NH₃)-SCR (1200 ppm EtOH, 400 ppm NH₃, 400 ppm NO, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O).

a) Evolution des produits carbonés (éthanol et acétaldéhyde)

Les conversions en éthanol et les concentrations en acétaldéhyde sont représentées dans la Figure V-22 pour les deux systèmes catalytiques 2%Ag/Al et 2%Ag/Al + 6% WO₃/Ce-Zr.

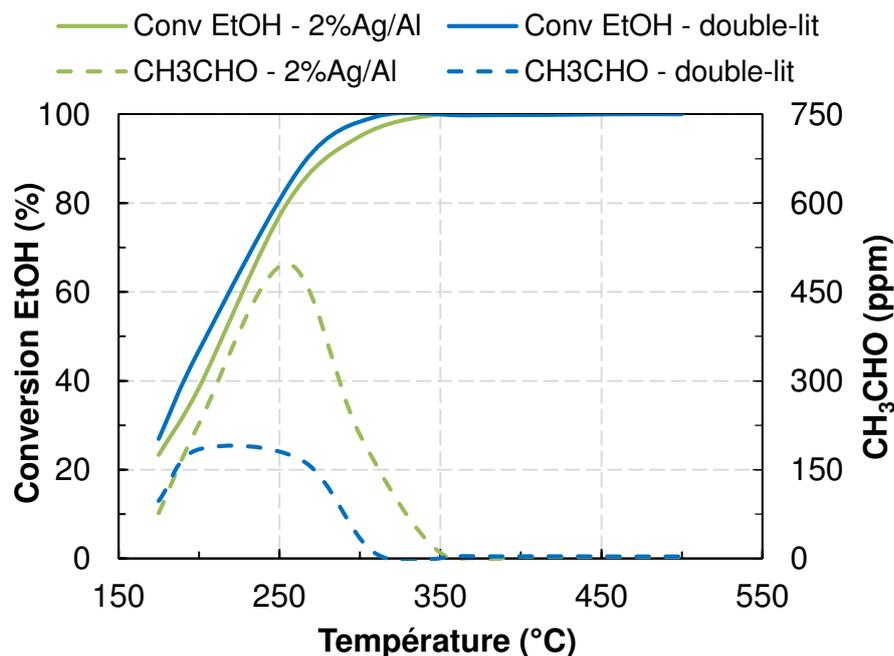


Figure V-22. Tests de (EtOH+NH₃)-SCR. Evolutions de la conversion d'éthanol et de la concentration d'acétaldéhyde en fonction de la température, sur 2%Ag/Al (100 mg + 100 mg de SiC) ou sur double-lit (200 mg).

Quand NH₃ est ajouté au mélange, des profils similaires de conversion d'éthanol sont obtenus. Le double-lit n'engendre qu'une très faible augmentation de la conversion de l'alcool, comme déjà rapporté en EtOH-SCR. Au contraire, l'acétaldéhyde est à nouveau impacté à la baisse par la présence du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr. Ceci implique son oxydation par O₂ sur ce matériau et/ou une réaction avec un des autres constituants du mélange. La forte consommation de NO₂ mise en évidence dans la Figure V-21 suggère la participation de ce composé (voir partie V-4.3.4).

b) Evolution des produits azotés

L'effet le plus remarquable procuré par l'ajout d'ammoniac sur le double lit concerne les NO_x. La Figure V-23 présente les conversions des NO_x et les quantités de NO₂ émises pour les deux systèmes catalytiques. Un gain important de conversion des NO_x est observé à T < 250°C avec le double-lit. Parallèlement, comme déjà mentionné Figure V-21, le NO₂ émis par le premier lit

(Ag/Al) est totalement converti par WO₃/Ce-Zr et la consommation d'ammoniac est également importante sur le second lit catalytique, comme le montre le Tableau V-3. Finalement, la conversion des NO_x obtenue sur le double lit est alors comprise entre environ 45 et 90% pour une température comprise entre 175 et 250°C. Il est rappelé que cette conversion est obtenue alors que seul NO est injecté initialement. Ce profil de conversion, comparé à ceux obtenus avec 200 mg de 2% Ag/Al ou 200 mg de 6% WO₃/Ce-Zr en (EtOH+NH₃)-SCR (Figures V-18B et V-19B), met en évidence un effet de synergie procuré par le double-lit.

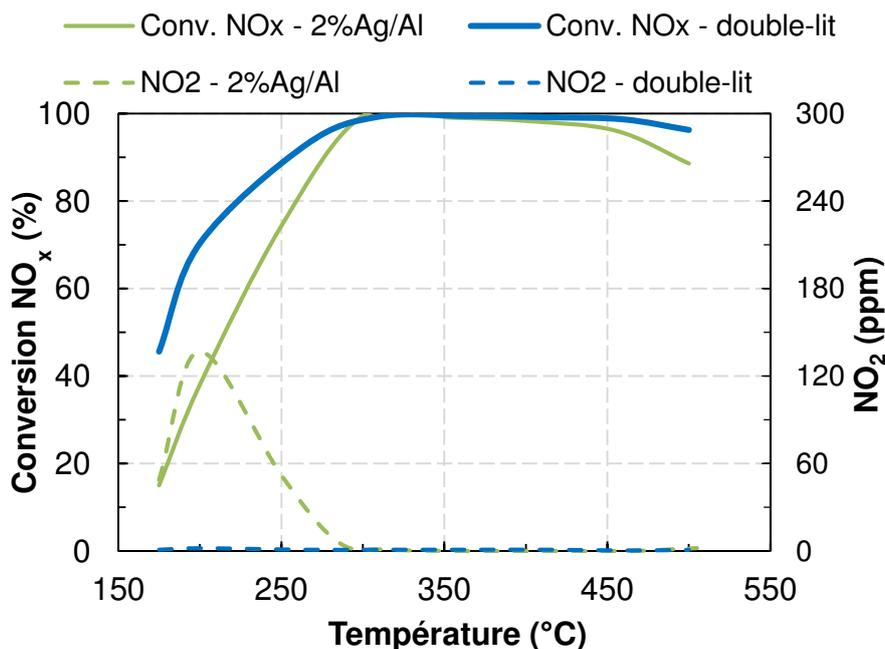


Figure V-23. Tests de (EtOH+NH₃)-SCR. Evolutions de la conversion des NO_x et de la concentration en NO₂ en fonction de la température, sur 2%Ag/Al (100 mg + 100 mg de SiC) ou sur double-lit (200 mg).

V- 4.3.4. Etude de la réactivité sur 6% WO₃/Ce-Zr en (EtOH+NH₃)-SCR (double lit)

a) Etude de la réactivité NO_x-NH₃ sur WO₃/Ce-Zr (configuration double lit)

Dans la mesure où le deuxième lit catalytique WO₃/Ce-Zr engendre à la fois une amélioration de la conversion des NO_x, la consommation du NO₂ émis par le premier lit (Ag/Al) et une consommation supplémentaire de l'ammoniac restant, cette section s'intéresse à l'étude de la réactivité NO_x-NH₃ sur WO₃/Ce-Zr. Afin d'évaluer la stœchiométrie de la réaction NO_x-NH₃, le Tableau V-3 regroupe, pour chaque température, les quantités de NH₃, NO₂ et NO_x converties par le catalyseur WO₃/Ce-Zr.

Il apparaît clairement que les quantités engagées ne correspondent globalement pas à la stœchiométrie de la réaction de Fast-SCR rappelée ci-dessous.



Tableau V-3. Test de (EtOH+NH₃)-SCR sur double-lit, et comparé au 2%Ag/Al. Concentration de NH₃ en sortie en fonction de la température.

Température (°C)	NH ₃ (ppm)		ΔNH ₃ (ppm)	ΔNO ₂ (ppm)	ΔNO _x (ppm)
	2%Ag/Al	Double-lit			
175	363	223	140	49	127
200	300	115	185	137	124
250	195	125	70	52	36
300	304	229	75	1	1
350	351	265	86	0	3
400	339	192	147	0	6
450	306	70	236	0	19
500	256	18	238	2	47

Pour obtenir une vision plus claire des réactions mises en jeu, les valeurs de NO₂ et de NH₃ consommés par l'ajout du catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr ont été utilisées pour prédire la conversion des NO_x. La conversion des NO_x théorique a été déterminée selon deux hypothèses :

- Le NO₂ consommé n'a servi qu'à réaliser la réaction de Fast-SCR. La consommation de NO₂ a donc été multipliée par deux pour obtenir la conversion des NO_x théorique afin de prendre en compte le NO consommé en parallèle.
- Le NH₃ consommé n'a été utilisé que pour réduire les NO_x, sachant qu'une mole de NH₃ convertie correspond alors théoriquement à une mole de NO_x convertie (Fast ou Standard-SCR).

Ces estimations de conversion des NO_x sont ensuite additionnées aux valeurs expérimentales obtenues en (EtOH+NH₃)-SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al. La Figure V-24 présente ces estimations en fonction de la température, en comparaison des valeurs expérimentales obtenues en conversion des NO_x sur le double-lit. Dans le cas où la conversion des NO_x est estimée à partir de la quantité de NH₃ consommée (jaune, barré en vert), la corrélation avec la valeur expérimentale est importante entre 175 et 250°C et montre que la conversion des NO_x supplémentaire (sur le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr) est gouvernée par une réaction de Standard ou Fast-SCR, avec un ratio α égal à 1. A T > 300°C, la conversion des NO_x estimée est supérieure à 100%, atteignant jusqu'à 155%. Ceci induit une surconsommation de l'ammoniac, attribuable à son oxydation (SCO) en N₂ sur le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr. Cette réaction est d'ordinaire non-désirée car elle conduit à une surconsommation de réducteur. Dans le cas présent, ces calculs montrent que le catalyseur WO₃/Ce-Zr agit comme un catalyseur d'ASC, sélectif en azote et limitant les rejets d'ammoniac.

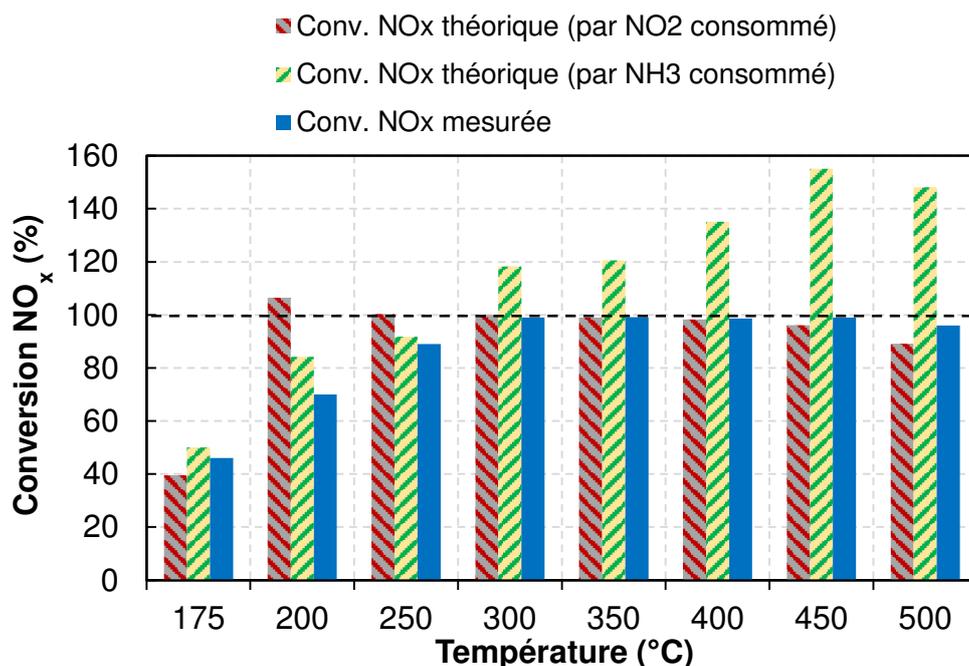


Figure V-24. Conversion des NO_x additionnelle, attendue par bilans d'azote, lors du test de (EtOH+NH₃)-SCR sur double-lit et comparés à la valeur expérimentale obtenue sur double-lit. Bilans azote effectués en fonction de l'ammoniac ou de NO₂ converti par l'ajout du 6%WO₃/Ce-Zr, selon la stœchiométrie de la Fast-SCR.

Dans le cas où la conversion des NO_x est estimée à partir de la quantité de NO₂ consommée (rouge, barré en gris), seules les mesures effectuées à 175°C caractérisent une réaction de type Fast-SCR. Les valeurs calculées à 200 et 250°C sont nettement plus élevées que la valeur expérimentale, dépassant même une conversion théorique de 100%. Ceci confirme que NO₂ n'est pas uniquement consommé par réaction de Fast-SCR mais qu'une partie est vraisemblablement oxydée en NO. Cette oxydation est possiblement liée à l'oxydation de l'acétaldéhyde, sa consommation étant également importante dans la même gamme de température (Figure V-22). Cette hypothèse est développée dans le paragraphe suivant.

b) Réactivité entre l'acétaldéhyde et NO₂ sur le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr

D'après le Tableau V-3, 137 ppm de NO₂ sont consommés à 200°C par l'ajout du second-lit. Avec l'hypothèse que le gain de conversion des NO_x est associé à la réaction de Fast-SCR, 73 ppm de NO₂ sont donc convertis sans être réduit en azote. Cette valeur étant relativement proche de la quantité d'acétaldéhyde consommée par l'ajout du second lit (cf. Figure V-22), la réaction suivante est alors proposée :



Afin de vérifier cette hypothèse, des tests catalytiques de CH₃CHO-SCR ont été réalisés sur le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr en remplaçant directement l'éthanol par l'acétaldéhyde. La Figure V-25 rapporte la conversion en acétaldéhyde évaluée dans différentes conditions : (i) lors d'un test d'oxydation par O₂ (600 ppm CH₃CHO), (ii) lors de tests de CH₃CHO-SCR en condition « Fast »

(600 ppm CH₃CHO, 200 ppm NO, 200 ppm NO₂) et, (iii) de « Fast » CH₃CHO/NH₃-SCR (400 ppm de NH₃ supplémentaires).

Les conversions ne sont rapportées qu'à basse température (entre 175 et 300°C), une différenciation étant impossible à plus haute température du fait d'une conversion totale du réactif.

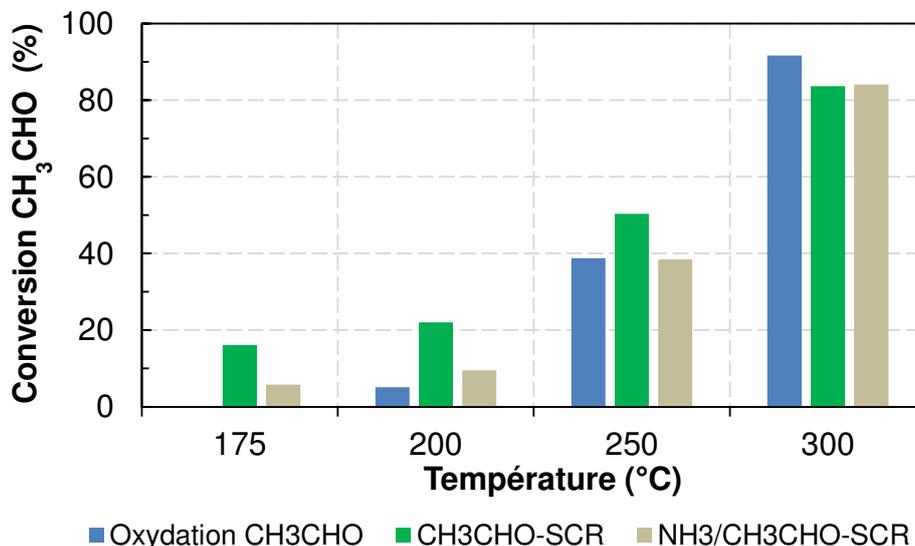


Figure V-25. Tests d'oxydation de CH₃CHO par O₂, de CH₃CHO-SCR en condition Fast et de CH₃CHO/NH₃-SCR en condition Fast sur le 6%WO₃/Ce-Zr. Evolution de la conversion en acétaldéhyde en fonction de la température.

Les résultats montrent que le catalyseur 6%WO₃/Ce-Zr est très actif pour l'oxydation de l'acétaldéhyde par O₂, avec par exemple une conversion de 90% dès 300°C. Singulièrement, cette conversion est plus élevée en condition Fast de CH₃CHO-SCR, ce qui confirme une réaction entre l'acétaldéhyde et les NO_x. Il est à noter que cette conversion est légèrement plus faible en présence d'ammoniac, ce qui tend à souligner la compétition d'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'ammoniac.

Les conversions des NO_x et les teneurs en NO en sortie de réacteur sont reportées dans la Figure V-26. En condition de CH₃CHO-SCR, la conversion des NO_x est limitée à 7% entre 250 et 300°C. Cette conversion, si faible soit-elle, pourrait expliquer une partie du gain de conversion observé dans cette même gamme de température en EtOH-SCR sur le double-lit (voir Figure V-21). En parallèle, une partie du NO₂ introduit est réduite en NO. Entre 250 et 300°C, ce sont 380 ppm de NO qui sont présents en sortie contre 200 ppm à l'entrée. Ceci confirme l'oxydation de l'acétaldéhyde par NO₂, comme proposé dans l'équation (V-2).

Cependant, la stœchiométrie semble varier en fonction de la température. Par exemple, à 175°C en condition Fast de CH₃CHO-SCR, 175 ppm de NO₂ sont consommés pour l'oxydation de 100 ppm de CH₃CHO, soit un rapport NO₂/CH₃CHO égal à 1,75. Il est donc difficile de résumer l'oxydation de l'acétaldéhyde par NO₂ uniquement à la stœchiométrie illustrée par l'équation (V-2). Il faut aussi noter que lors de ces tests, des sous-produits carbonés tels que l'acide formique, le monoxyde de carbone ou le formaldéhyde ont été identifiés, ce qui implique d'autres réactions en plus de l'oxydation complète de l'acétaldéhyde en CO₂ (Eq. V-2).

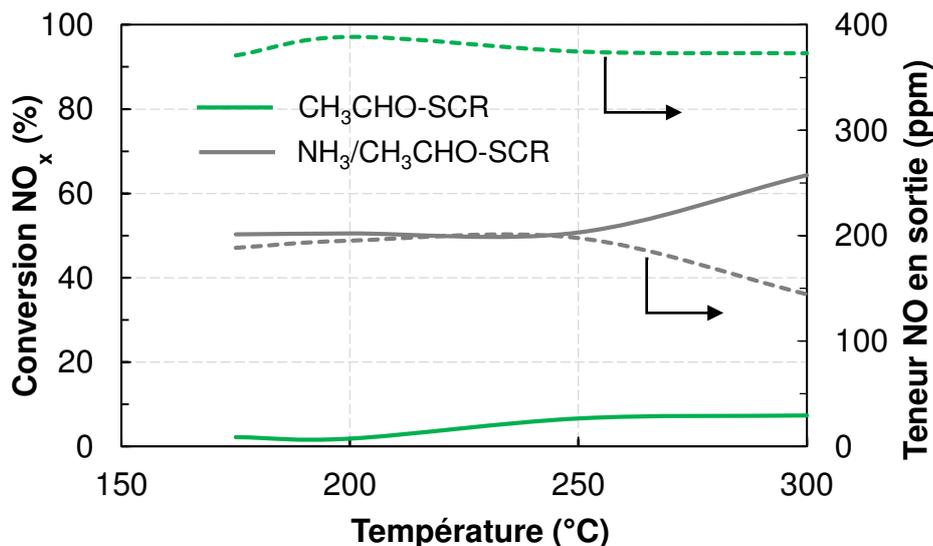


Figure V-26. Tests de CH₃CHO-SCR et de CH₃CHO/NH₃-SCR en condition Fast sur le 6%WO₃/Ce-Zr. Evolutions de la conversion des NO_x et de la concentration de NO en sortie en fonction de la température.

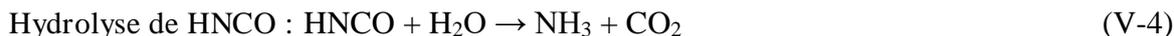
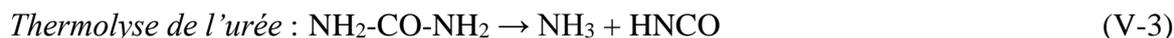
La Figure V-26 révèle également que l'ajout d'ammoniac en CH₃CHO-SCR améliore la conversion des NO_x. A 175°C, elle est égale à 50%, ce qui est proche de la valeur obtenue en NH₃-SCR sur ce matériau (environ 55% en Figure V-14). La réduction de NO₂ par l'acétaldéhyde semble donc moins rapide que la réaction de Fast-SCR par NH₃. La conversion des NO_x stagnant autour de 50-60% entre 200 et 300°C, l'acétaldéhyde a tout de même un effet inhibiteur sur la réaction de Fast-SCR par NH₃.

V- 4.3.5. Bilan

Pour conclure, cette partie montre que le système (EtOH+NH₃)-SCR sur double-lit se révèle être un procédé efficace pour la réduction des NO_x à basse température (T < 250°C), alors que seul NO est introduit initialement. Ce système met à profit le fait qu'il reste de l'ammoniac et des NO_x (NO et NO₂) à l'issue du premier lit. Il tire aussi bénéfice de la capacité du catalyseur WO₃/Ce-Zr à agir comme un catalyseur d' « ammoniac slip » (ASC) en cas d'excès de NH₃. Des phénomènes indésirables ont toutefois été mis en évidence, comme la réactivité entre NO₂ et CH₃CHO ou la compétition d'adsorption de l'éthanol et l'acétaldéhyde avec l'ammoniac sur le 6%WO₃/Ce-Zr. Cependant ce ne sont pas des freins à la synergie constatée avec le double-lit.

V- 4.4. Evaluation du catalyseur 2%Ag/Al et du double-lit en (EtOH+Urée)-SCR

Le stockage de l'ammoniac sous forme gazeuse étant trop dangereux pour être adapté sur véhicule, l'utilisation de précurseurs ammoniacaux comme l'urée est préférée. L'urée-SCR est le système le plus commercialisé pour les poids lourds et les véhicules légers Diesel [5], [17] via l'injection d'une solution aqueuse d'urée en amont du catalyseur SCR. L'urée, à partir de 175°C, se décompose en NH₃ selon deux réactions consécutives [6] :



Avec l'objectif d'utiliser une solution d'urée pour évaluer des catalyseurs sous forme de poudre, un montage spécifique a été développé à l'IC2MP par M. Sénèque (Doctorant 2012-2015) [18], [19]. L'urée dissoute en solution aqueuse est injectée par une buse en amont du lit catalytique. Ce montage, détaillé dans le Chapitre II, est celui utilisé pour les tests catalytiques décrits dans ce manuscrit. Pour les tests de EtOH-SCR, l'éthanol est injecté via la buse d'injection. Pour évaluer la faisabilité d'un système de type (EtOH+Urée)-SCR, une solution aqueuse contenant à la fois l'éthanol et l'urée a donc été injectée sur le lit catalytique (débit régulé par une micro-pompe HPLC). La concentration de cette solution est telle que l'on obtienne 1200 ppm d'éthanol et 200 ppm d'urée (équivalent à 400 ppm de NH₃) dans le mélange réactionnel.

V- 4.4.1. Tests préliminaires

Avant l'évaluation du mélange EtOH/Urée en SCR, des tests d'oxydation du mélange EtOH/Urée ont été menés sans catalyseur, dans le but d'évaluer la possible interaction entre l'éthanol et l'urée et leurs sous-produits en phase gazeuse. En particulier, HNCO, intermédiaire de la décomposition de l'urée est connu pour sa forte réactivité. Les résultats de concentrations en éthanol et en ammoniac sont reportés dans la Figure V-27 en fonction de la température, pour les deux conditions de mélanges réactionnels. Lors du test d'oxydation, le mélange est constitué de 1200 ppm EtOH, 200 ppm d'urée (équivalents à 400 ppm d'ammoniac), 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O complétés par N₂. 400 ppm de NO sont ajoutés au mélange décrit précédemment pour effectuer le test de (EtOH+Urée)-SCR en phase gaz.

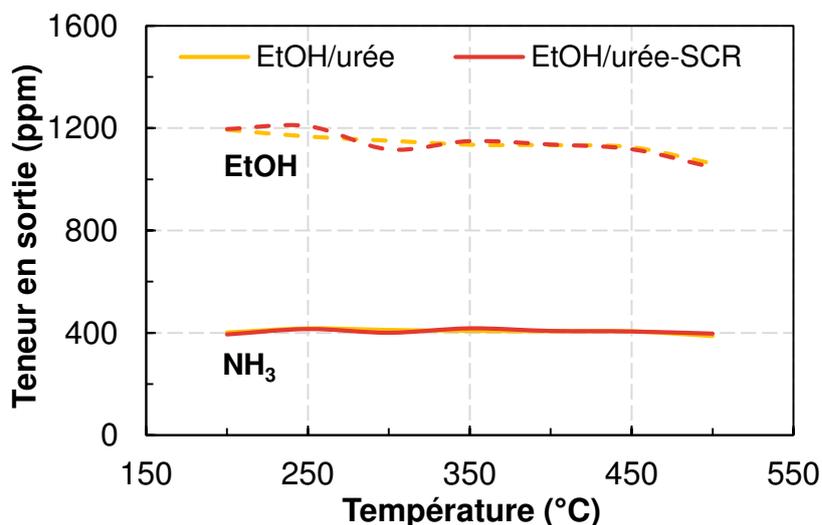


Figure V-27. Evolution des teneurs en ammoniac et éthanol en fonction de la température, lors du test d'oxydation du mélange EtOH/Urée et du test de (EtOH+Urée)-SCR en phase gaz (pas de catalyseur).

La Figure V-27 montre que quelle que soit la température de réaction, l'urée est totalement décomposée et permet l'obtention des 400 ppm de NH₃ attendu (au niveau de l'analyseur). Il est à

noter que 2 à 3 ppm de HNCO sont parfois enregistrés dans le milieu. L'ajout de NO au mélange n'entraîne pas de réaction particulière. Ces résultats montrent que les deux étapes de décomposition de l'urée, incluant l'hydrolyse de HNCO, sont achevées sans une réaction quelconque vis-à-vis de l'éthanol, ou de ces sous-produits, en phase gaz. La faible diminution de la concentration en éthanol observée aux plus hautes températures est associée à sa décomposition thermique en acétaldéhyde et formaldéhyde. Le même comportement avait été observé lors de l'oxydation de l'éthanol en phase gaz (cf. partie III-3.3.1), ce qui exclut une interaction avec l'urée ou un de ses sous-produits.

La réactivité de la solution contenant l'éthanol et l'urée a ensuite été évaluée en présence du catalyseur 2%Ag/Al en condition d'oxydation (par O₂), sans NO_x. La concentration en ammoniac obtenue en fonction de la température est présentée dans la Figure V-28 et comparée à celle mesurée en test d'oxydation du mélange EtOH/NH₃. Que ce soit avec NH₃ gazeux ou l'urée, les profils obtenus sont très proches, ce qui tend à démontrer qu'il n'y pas d'interaction entre l'urée et l'éthanol. Une conversion de l'ammoniac a lieu à partir de 250°C en absence de NO_x, attribuée à la SCO de l'ammoniac en N₂.

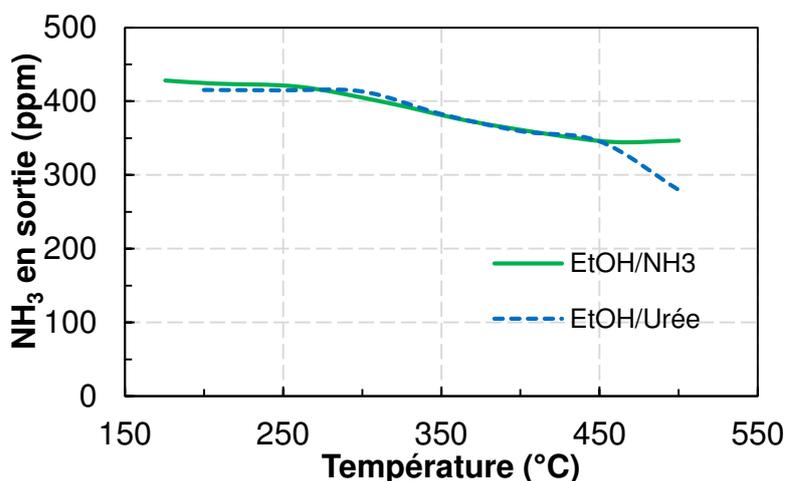


Figure V-28. Evolution de la concentration en NH₃, lors des tests d'oxydation de EtOH/NH₃ et EtOH/Urée par O₂ sur le 2%Ag/Al.

Pour conclure, les tests préliminaires montrent que la présence simultanée de l'éthanol et l'urée n'engendre pas de réactions secondaires qui entraîneraient une surconsommation de réducteur ou la formation de sous-produits indésirables.

V- 4.4.2. (EtOH+Urée)-SCR avec le catalyseur 2% Ag/Al et le double-lit

Le système (EtOH+Urée)-SCR a été évalué sur le catalyseur 2%Ag/Al. Les résultats correspondant sont comparés à ceux obtenus précédemment en (EtOH+NH₃)-SCR sur la Figure V-29.

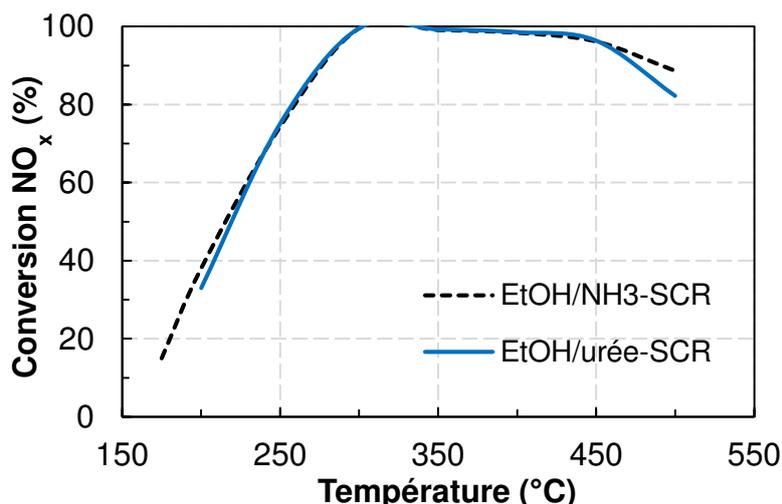


Figure V-29. Conversion des NO_x en fonction de la température sur 2%Ag/Al, en (EtOH+NH₃)-SCR et (EtOH+Urée)-SCR. Conditions : 400 ppm NH₃ ((EtOH+NH₃)-SCR) ou 200 ppm d'urée ((EtOH+Urée)-SCR), 400 ppm NO, 1200 ppm EtOH, 10% O₂, 10% CO₂, 8% H₂O, N₂.

La comparaison des profils entre les tests de (EtOH+Urée)-SCR et de (EtOH+NH₃)-SCR permet d'affirmer que l'utilisation de l'urée n'a pas d'influence significative sur la conversion des NO_x. Logiquement, les mêmes conclusions sont obtenues lors de l'évaluation du double-lit (Figure V-30). A 200°C, 68% de conversion des NO_x sont obtenus avec un rapport NO₂/NO_x entrant nul. La fenêtre optimale d'activité reste remarquable avec ce système puisque la conversion des NO_x est supérieure à 90% de 250 jusqu'à 500°C.

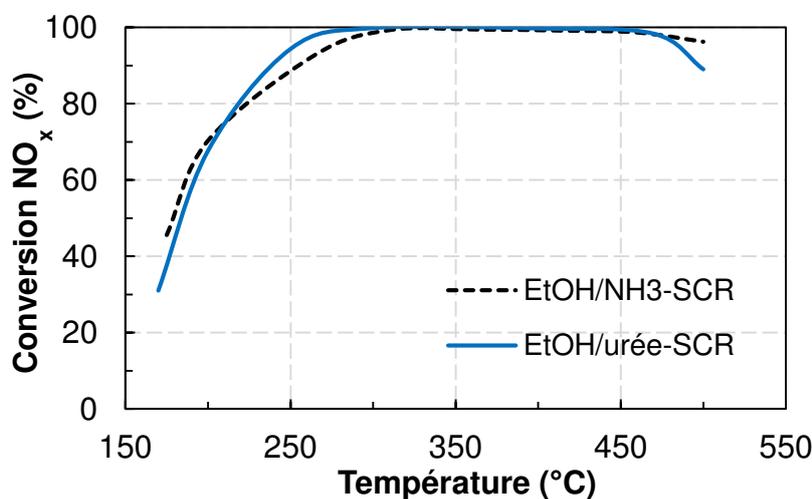


Figure V-30. Conversion EtOH en fonction de la température sur double-lit, en (EtOH+NH₃)-SCR et (EtOH+Urée)-SCR.

En conclusion, les résultats obtenus attestent de la faisabilité d'embarquer une solution contenant à la fois de l'éthanol (agent oxydant de NO et fournisseur d'espèces H^{*}) et de l'urée (précurseur d'ammoniac) pour éliminer les NO_x d'un pot d'échappement Diesel.

V- 5. Conclusion

Plusieurs moyens d'optimiser le système de (EtOH+NH₃)-SCR ont été abordés dans ce chapitre, afin d'envisager ce nouveau procédé comme viable pour une utilisation embarquée. La première partie, traitant de la variation des conditions opératoires (avec le catalyseur 2% Ag/Al), a montré que le ratio entre les deux réducteurs pouvait être optimisé. Plus la quantité d'ammoniac est importante, plus la conversion des NO_x qui en résulte augmente (sur le matériau 2% Ag/Al). Cependant, une forte concentration initiale en ammoniac induit aussi une émission en sortie plus conséquente, ce qui est à éviter. Les catalyseurs d'ASC (« Ammonia Slip Catalyst »), habituellement placés en aval de catalyseur de NH₃-SCR, sont très actifs pour l'oxydation de NH₃ en N₂. Cependant, des NO_x - dont N₂O - peuvent être produits à basse température.

Il a également été constaté que la diminution par un facteur 2 de la quantité d'éthanol (600 ppm) n'entraînait qu'une baisse de 10% de la conversion des NO_x en présence de 400 ppm de NH₃. Un compromis entre 600 et 1200 ppm d'éthanol pourrait peut-être permettre une activité égale tout en limitant le rejet de sous-produits carbonés.

L'effet du rapport NO₂/NO_x, a aussi été étudié. Au contraire de l'effet prononcé que procure la présence de NO₂ en NH₃-SCR classique, il n'en ait ressorti qu'une légère augmentation de conversion des NO_x pour le système de (EtOH+NH₃)-SCR sur matériaux de type Ag/Al. Le catalyseur de DOC ne présente donc pas d'avantage à être placé en amont du catalyseur SCR. Aussi, placé en aval, il permettrait notamment l'oxydation du monoxyde de carbone, de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde provenant de l'injection d'éthanol.

Dans la deuxième partie de ce chapitre ont été évalués divers matériaux de type Ag/Al, avec une teneur massique en argent différente ou bien dopés par différents métaux (Cu, Nb, Au, Ru, et In). Parmi les teneurs en Ag évaluées, il a été mis en évidence qu'une teneur massique d'argent égale à 2% permettait la meilleure conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, et de ce fait une meilleure conversion des NO_x lors de l'ajout d'ammoniac (espèces H^{*}). Quant à l'ajout de dopants, aucune différence significative de conversion des NO_x n'est avérée pour la plupart des matériaux. Dans certains cas, l'ajout de 0,5% massique de dopant entraîne même une désactivation du catalyseur (Cu). En conclusion, parmi les catalyseurs préparés, aucun n'a permis d'améliorer significativement l'activité de NO_x à basse température (T < 300°C), en comparaison du 2% Ag/Al. Il semble donc difficile d'améliorer l'activité de NO_x procurée par le catalyseur 2% Ag/Al en optimisant la phase métallique.

Une dernière partie a été consacrée à la réalisation d'un double-lit comprenant les catalyseurs 2% Ag/Al en amont et 6% WO₃/Ce-Zr en aval. Il a été montré qu'ajouter un catalyseur de NH₃-SCR en aval permettait la réaction de Fast-SCR et de ce fait, l'amélioration significative de la conversion des NO_x en condition défavorable ou seul NO est introduit comme NO_x. A titre comparatif, la conversion des NO_x, égale à 9% en EtOH-SCR sur le matériau 2% Ag/Al à 200°C, est multipliée par huit par l'ajout d'ammoniac et du catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr (70% de conversion des NO_x). Le profil de conversion des NO_x se rapproche ainsi du profil obtenu en condition de Fast-SCR sur le catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr (Chapitre III partie III-2.4) alors que seul NO est présent initialement.

Ce système permet donc l'obtention d'une activité deNO_x remarquable à T < 250°C et supérieure à 90% entre 250 et 500°C, tout en s'affranchissant du DOC.

Pour finir, une solution contenant de l'éthanol et de l'urée a permis d'évaluer la faisabilité du système de (EtOH+Urée)-SCR. Avec des résultats égaux à ceux obtenus lors des tests de (EtOH+NH₃)-SCR, il en a été conclu qu'aucune interaction néfaste entre l'éthanol et l'urée n'avait lieu, ce qui rend le système possiblement adaptable à des pots d'échappement Diesel, en offrant une solution unique contenant à la fois un agent d'oxydation de NO et pourvoyeur d'espèces H* par l'éthanol, et un précurseur de réducteur (NH₃) par l'urée.

- [1] M. Seneque, F. Can, D. Duprez, et X. Courtois, « NO_x Selective Catalytic Reduction (NO_x - SCR) by Urea: Evidence of the Reactivity of HNCO, Including a Specific Reaction Pathway for NO_x Reduction Involving NO + NO₂ », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 7, p. 4064-4067, juill. 2016.
- [2] A. Sassi, E. Rohart, et G. Belot, « Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [3] A. Scheuer, M. Votsmeier, A. Schuler, J. Gieshoff, A. Drochner, et H. Vogel, « NH₃-Slip Catalysts: Experiments Versus Mechanistic Modelling », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13-20, p. 1847-1851, déc. 2009.
- [4] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, et G. Koltsakis, « A Modeling Study of NH₃ Slip Catalysts: Analysis of the SCR/PGM Interactions », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 1-8, p. 177-181, mai 2013.
- [5] M. Koebel, M. Elsener, et M. Kleemann, « Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines », *Catal. Today*, vol. 59, n° 3-4, p. 335-345, juin 2000.
- [6] I. Nova et E. Tronconi, Éd., *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts*. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [7] K. A. Bethke et H. H. Kung, « Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆ », *J. Catal.*, vol. 172, n° 1, p. 93-102, nov. 1997.
- [8] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, et T. Hattori, « Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, n° 1-2, p. 151-162, février 2001.
- [9] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.-M. Trichard, et P. Da Costa, « On the Characterisation of Silver Species for SCR of NO_x with Ethanol », *Catal. Lett.*, vol. 128, n° 1-2, p. 25-30, mars 2009.
- [10] M. Boutros, J.-M. Trichard, et P. Da Costa, « Effect of the Synthesis Method on Alumina Supported Silver Based Catalyst for NO_x Selective Reduction by Ethanol », *Top. Catal.*, vol. 52, n° 13-20, p. 1781-1785, déc. 2009.
- [11] A. Flura, « Réduction sélective catalytique des NO_x par des composés oxygénés », Poitiers, 2011.
- [12] M. Colombo, I. Nova, et E. Tronconi, « A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst », *Catal. Today*, vol. 151, n° 3-4, p. 223-230, juin 2010.
- [13] Z. Ma, D. Weng, X. Wu, Z. Si, et B. Wang, « A novel Nb-Ce/WO_x-TiO₂ catalyst with high NH₃-SCR activity and stability », *Catal. Commun.*, vol. 27, p. 97-100, oct. 2012.
- [14] X. Du, X. Gao, Y. Fu, F. Gao, Z. Luo, et K. Cen, « The co-effect of Sb and Nb on the SCR performance of the V₂O₅/TiO₂ catalyst », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 368, n° 1, p. 406-412, févr. 2012.
- [15] K. Y. Koltunov et V. I. Sobolev, « Selective gas-phase oxidation of ethanol by molecular oxygen over oxide and gold-containing catalysts », *Catal. Ind.*, vol. 4, n° 4, p. 247-252, oct. 2012.
- [16] F. Can, S. Berland, S. Royer, X. Courtois, et D. Duprez, « Composition-Dependent Performance of Ce_xZr_{1-x}O₂ Mixed-Oxide-Supported WO₃ Catalysts for the NO_x Storage Reduction-Selective Catalytic Reduction Coupled Process », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 6, p. 1120-1132, juin 2013.

- [17] P. L. Gabrielsson, « Urea-SCR in automotive applications », *Top. Catal.*, vol. 28, n° 1-4, p. 177-184, 2004.
- [18] M. Seneque, F. Can, D. Duprez, et X. Courtois, « Use of a μ -Scale Synthetic Gas Bench for Direct Comparison of Urea-SCR and NH₃-SCR Reactions over an Oxide Based Powdered Catalyst », *Catalysts*, vol. 5, n° 3, p. 1535-1553, sept. 2015.
- [19] M. Seneque, X. Courtois, F. Can, et D. Duprez, « Direct Comparison of Urea-SCR and NH₃-SCR Activities Over Acidic Oxide and Exchanged Zeolite Prototype Powdered Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 59, n° 10-12, p. 938-944, juill. 2016.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude était l'amélioration de l'activité de NO_x à basse température ($T < 250^\circ\text{C}$), en s'intéressant à l'association des réducteurs éthanol et ammoniac.

Pour cela, une comparaison des procédés de NH_3 -SCR et de EtOH-SCR a tout d'abord été réalisée dans le Chapitre III. Dans le cas de l'utilisation de l'ammoniac comme réducteur (NH_3 -SCR), trois matériaux contenant 3, 6 et 9% de WO_3 supportés sur Ce-ZrO₂ ont été préparés puis caractérisés. Parmi ces trois matériaux, le 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ s'est avéré le plus actif en condition de Standard-SCR (NO uniquement). Cette plus forte activité apparaît principalement reliée à un plus grand nombre de sites acides de Lewis du matériau. L'effet important du ratio NO_2/NO_x dans le mélange réactionnel a également été confirmé sur le matériau 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$ via une comparaison de l'activité de NO_x en condition de Standard et de Fast-SCR. A 200°C , environ 60 points de conversion de NO_x supplémentaires ont été obtenus en présence de NO_2 ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$) par rapport au même test réalisé en condition de Standard-SCR. Cette comparaison atteste de l'importance de la présence de NO_2 à $T < 250^\circ\text{C}$, afin de favoriser la réduction des NO_x par NH_3 . L'étude bibliographique du mécanisme réactionnel explique que la présence de NO_2 permet la formation d'espèces HNO_x en surface de matériau, très réactives vis-à-vis des NO_x pour conduire à la formation de nitrite d'ammonium, qui se décompose finalement en N_2 et H_2O . Malheureusement, la capacité d'un catalyseur type DOC à oxyder NO en NO_2 est limitée à basse température, ce qui induit inexorablement une faible efficacité du catalyseur de NH_3 -SCR en condition réelles.

Le procédé de EtOH-SCR a également été évalué sur une série de matériaux contenant 2, 4 et 6% d'argent supportés sur alumine. Parmi ces trois matériaux, le 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ s'est révélé le plus actif en EtOH-SCR en condition de Standard-SCR ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$). Cette meilleure activité a été reliée à sa forte capacité à oxyder l'éthanol en acétaldéhyde, grâce à une forte proportion d'espèces Ag^1 , qui constitue un des éléments clés du mécanisme d'obtention de N_2 . Dans le mécanisme en EtOH-SCR sur $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'acétaldéhyde s'adsorbe sur le matériau sous forme d'espèces énoliques ou acétates et, par réaction avec les NO_x pré-adsorbés sous forme de nitrite/nitrates, conduit à la formation de nitrométhane. Le nitrométhane est ensuite déshydraté pour conduire aux espèces de type -CN et -NCO en surface de matériau. Il est ensuite admis que les espèces -NCO réagissent directement avec les NO_x ou sont hydrolysées en NH_3 , l'ammoniac réagissant finalement avec les NO_x pour conduire à N_2 .

Un autre élément important du mécanisme en EtOH-SCR est la formation importante de NO_2 à basse température. En effet, l'éthanol, par formation d'un intermédiaire éthylnitrite ou en agissant sur le degré d'oxydation de l'argent, permet une oxydation de NO en NO_2 dès 175°C . Ce fait est important dans la mesure où la présence de NO_2 est souvent reliée à une meilleure activité SCR, notamment dans le cas de la NH_3 -SCR. Néanmoins, cette présence ne permet pas l'activation de la SCR par l'éthanol, l'activité étant très faible à $T < 250^\circ\text{C}$. L'explication la plus plausible est le manque de réactivité entre NO_2 et les espèces issues de l'adsorption de l'acétaldéhyde en surface du matériau, qui conduisent entre autres à la formation de nitrométhane puis d'ammoniac. Notre idée a donc été de regarder si le fait d'ajouter de l'ammoniac à basse température, en condition de

EtOH-SCR, permettait une amélioration d'activité de NO_x , en contournant l'étape limitante de formation des composés C-N comme le nitrométhane. Un premier test à 200°C sur $2\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a ainsi mis en évidence un effet collaboratif de l'ammoniac et l'éthanol pour la réduction des NO_x , avec un gain de 27% de conversion des NO_x .

L'activité en (EtOH- NH_3)-SCR a ensuite été examinée sur une plus large gamme de température (175 - 550°C) avec uniquement NO à l'entrée (Chapitre IV). Il s'est avéré que le co-ajout d'ammoniac et d'éthanol n'a pas seulement un effet bénéfique à $T < 250^\circ\text{C}$, mais permet également une meilleure activité à plus haute température. Afin d'expliquer précisément la raison de ce gain d'activité, des tests de NH_3 -SCR (sans éthanol) ont été réalisés sur le $2\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En condition de standard-SCR (NO uniquement), aucune activité n'a été observée, ce qui met en évidence l'effet de synergie de l'ajout d'éthanol et d'ammoniac. Des tests de NH_3 -SCR en condition Fast et avec NO_2 uniquement ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 1$) ont ensuite été réalisés et ont montré que l'activité obtenue est trop faible pour expliquer le gain de conversion obtenu par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR.

Afin d'expliquer le gain d'activité observé avec le mélange de réducteur, la suite de l'étude a ensuite porté sur les interactions entre l'éthanol et l'ammoniac. Cependant, aucune différence n'a été constatée en ce qui concerne la conversion de l'éthanol ou la distribution des sous-produits carbonés lors de l'ajout d'ammoniac, signe qu'il n'y a pas de réaction directe entre un de ces composés carboné et NH_3 . Il a cependant été mis en évidence une compétition d'adsorption entre l'acétaldéhyde et l'ammoniac, probablement sur les sites acides de l'alumine. Pour arriver à cette conclusion, une comparaison de tests de CH_3CHO -SCR, de ($\text{CH}_3\text{CHO}+\text{NH}_3$)-SCR et d'oxydation de CH_3CHO avec ou sans NH_3 a été réalisée. Ces tests ont également montré un effet de synergie du co-ajout d'ammoniac et d'acétaldéhyde. Néanmoins cet effet est moindre en comparaison du gain observé par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR, ce qui souligne l'importance de l'éthanol dans cette réactivité.

A basse température, l'éthanol étant principalement déshydrogéné en acétaldéhyde, notre regard s'est finalement porté sur les espèces H^* générées in situ. Dans l'état de l'art, il a été fait état de la possibilité d'activer la réduction des NO_x par NH_3 sur les matériaux de type $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par l'ajout de H_2 . Par des tests de (H_2+NH_3)-SCR et la comparaison avec le gain d'activité procuré par l'ajout d'ammoniac en EtOH-SCR, nous avons montré que l'éthanol se comportait comme un fournisseur d'espèces H^* , qui activent la réaction de NH_3 -SCR sur le matériau $2\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pour étayer ces propos, une dernière partie du Chapitre IV a été consacré à l'étude de l'adsorption de divers mélanges (EtOH- O_2 , NO- O_2 , NH_3) sur le catalyseur $2\% \text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, suivie par infrarouge in situ. Cette étude a notamment permis la mise en évidence des espèces HNO_x comme intermédiaires réactionnels dans l'obtention de N_2 . Le mécanisme proposé à la suite de ces travaux fait donc intervenir les espèces H^* , provenant principalement de la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, et qui activent les espèces nitrées en surface du matériau, par formation d'espèces HNO_x . Ces espèces, très réactives, sont finalement réduites par NH_3 pour former N_2 , comme illustré dans la Figure C-1.

Certes, le co-ajout d'ammoniac et d'éthanol permet une conversion bien supérieure à celle obtenue en EtOH-SCR. Cependant, elle reste toujours limitée à $T < 250^{\circ}\text{C}$. De plus, les rejets d'ammoniac non converti ou de composés carbonés restent à contrôler pour une possible adaptation du procédé. Dans cette optique, le Chapitre V a été consacré à l'optimisation de ce nouveau procédé. Une première partie est ainsi consacrée à la variation des conditions opératoires. Il a été montré que l'ajout croissant d'ammoniac permet l'augmentation progressive de l'activité de NO_x . Cependant, en contrepartie, beaucoup d'ammoniac est rejeté. Des tests ont également été réalisés avec deux fois moins d'éthanol (600 ppm) et ont montré qu'avec 400 ppm de NH_3 , le profil de conversion n'était que faiblement impacté (entre 5 et 10%) par cette diminution drastique de la quantité d'un des deux réducteurs, avec parallèlement une réduction significative de l'émission de composé carbonés (CO , CH_3CHO , $\text{CH}_2\text{O}\dots$). Il semble qu'un compromis entre 600 et 1200 ppm d'éthanol puisse permettre d'obtenir un profil similaire à celui obtenu avec 1200 ppm d'éthanol. Le catalyseur 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a également été évalué en EtOH-SCR et (EtOH+ NH_3)-SCR avec différents ratio NO_2/NO_x en entrée (0 ; 0,5 ; 1). Ajouter NO_2 au mélange initial n'a qu'un léger effet positif sur la conversion. Avec ce procédé, il n'y a donc pas besoin de mettre le catalyseur de DOC en amont du catalyseur SCR, comme c'est le cas en NH_3 -SCR classique.

La seconde partie ce chapitre a ensuite été dédiée à la modification du catalyseur. L'activité en (EtOH+ NH_3)-SCR du 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a ainsi été comparée à celles des matériaux contenant 4 et 6% d'argent, déjà caractérisés et évalués en EtOH-SCR dans le Chapitre III. Il en a été conclu que le 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est également le plus actif de cette série lors de l'ajout d'ammoniac. Ceci est en partie expliqué par sa capacité à oxyder l'éthanol en acétaldéhyde, qui permet également l'apport d'une plus importante quantité d'espèces H^* , nécessaires à l'activation des NO_x pour la réduction par NH_3 . Des dopants métalliques (0,5% de Cu, Au, Nb, In, Ru) ont ensuite été ajoutés au catalyseur 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Aucun des dopants testés n'a permis une amélioration significative de l'activité SCR. Au contraire, dans le cas du cuivre, une inhibition forte de la SCR de NO est avérée.

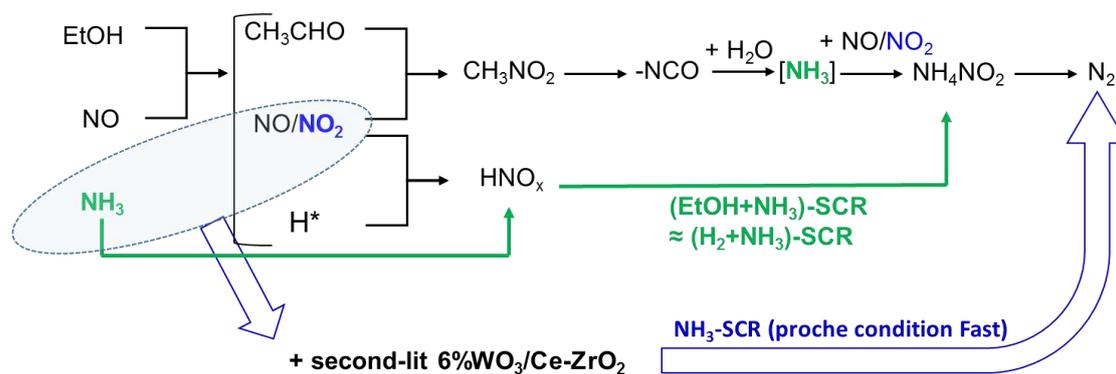


Figure C-1. Schéma réactionnel d'obtention de N_2 sur 2% Ag/Al en (EtOH+ NH_3)-SCR, avec effet de l'ajout du second lit 6% $\text{WO}_3/\text{Ce-Zr}$.

Un avantage principal de la présence de l'éthanol réside dans la capacité du matériau $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à permettre une oxydation importante de NO en NO_2 à basse température. Or, en sortie de 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en condition de (EtOH+ NH_3)-SCR, il reste une quantité importante de NO_2 , mais

également de NO et NH₃. Dans ces conditions propices à la Fast-SCR, les catalyseurs de NH₃-SCR sont généralement très efficaces. Dans le but d'améliorer l'activité de NO_x mais également d'éviter les rejets d'ammoniac, un double-lit constitué du catalyseur 2% Ag/Al₂O₃ en amont du catalyseur 6% WO₃/Ce-Zr a donc été évalué, comme illustré dans la Figure C-1. Outre la mise en évidence d'une réactivité possible entre l'acétaldéhyde restant et NO₂ sur le second lit qui conduit à la formation de NO, cette combinaison permet surtout de se rapprocher des résultats que l'on peut obtenir sur un catalyseur classique de NH₃-SCR en condition Fast, alors qu'ici, seul NO est présent dans le milieu initialement. La Figure C-2 présente les résultats obtenus à 175 et 200°C, en fonction du réducteur et du lit catalytique évalué. Les résultats montrent une progression importante de l'activité à basse température, en comparaison de ce qui est obtenu initialement en EtOH-SCR. A 200°C, la conversion est par exemple multipliée par 8 par l'ajout d'ammoniac et du second lit.

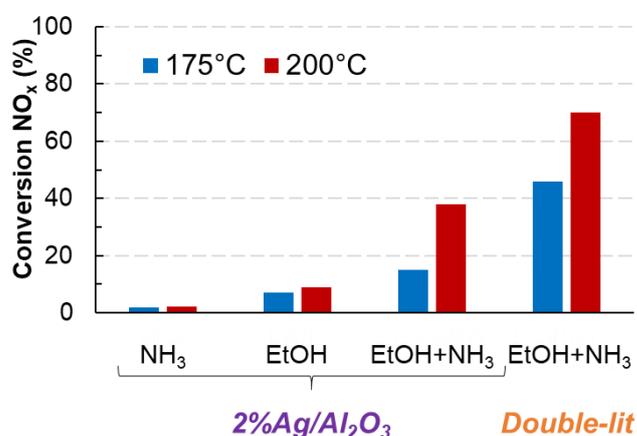


Figure C-2. Rappel des conversions de NO_x obtenues en fonction du réducteur et de la composition du lit catalytique (2%Ag/Al₂O₃ ou double-lit), à 175 et 200°C.

Finalement, une solution contenant à la fois l'urée (précurseur de l'ammoniac) et l'éthanol a été évaluée en SCR sur le catalyseur 2%Ag/Al₂O₃ et sur le double-lit, dans le but de vérifier d'éventuelles réactions parasites pouvant affecter l'activité SCR. Les résultats de (EtOH+Urée)-SCR, égaux à ceux obtenus en (EtOH+NH₃)-SCR, attestent ainsi de la faisabilité du système. Il est donc possible d'envisager une solution alcoolique d'urée en remplacement de la solution aqueuse d'AdBlue®. Le remplacement de l'eau (en partie ou totalement) par l'éthanol peut avoir plusieurs avantages :

- L'éthanol ayant un point de fusion très bas (- 114°C), son ajout permettrait d'éviter les problèmes de gel de la solution dans le réservoir, lorsque la température extérieure est négative.
- L'ajout d'éthanol entrainerait également l'augmentation de la quantité de réducteur embarqué par unité de volume, mais aussi une réduction du volume injecté dans la ligne d'échappement.

Au regard des résultats de ce manuscrit, il semble possible d'envisager le nouveau procédé de (EtOH+NH₃)-SCR comme une alternative aux procédés classiques, permettant une amélioration importante de l'activité de NO_x à basse température. Il est à noter que ces résultats significatifs sont obtenus avec NO uniquement en entrée, condition peu favorable pour le procédé de NH₃-SCR. Ceci implique que le catalyseur de DOC n'a pas besoin d'être placé en amont du catalyseur SCR. Pour augmenter la capacité du DOC à oxyder NO en NO₂, le pourcentage de métaux nobles (comme le platine) est souvent élevé, ce qui est très onéreux. Avec ce procédé, un autre avantage est donc qu'il n'y a pas de raison de « charger » le DOC de métaux nobles.

Finalement, à la suite de cette étude, plusieurs perspectives sont envisageables :

- La question des divers empoisonnements n'a pas été évoquée. Une étude de l'effet de la présence de SO₂ dans le milieu réactionnel pourrait être réalisée, en vue d'une future adaptation.
- Une étude du vieillissement du/des catalyseurs peut également être réalisée.
- L'effet de synergie du co-ajout d'éthanol et d'ammoniac est également obtenu en mélangeant l'acétaldéhyde et l'ammoniac, mais dans une moindre mesure. Une étude comparative incluant l'évaluation de plusieurs composés oxygénés en mélange avec l'ammoniac pourrait apporter davantage d'informations.
- Comme conclut plus haut, le DOC n'a pas besoin d'être en amont du lit catalytique. Dans cette éventualité, il pourrait être intéressant d'évaluer l'activité du double-lit en complexifiant le mélange réactionnel, notamment par l'ajout de HC et CO. Un effet bénéfique pourrait être attendu, dans la mesure où le 2%Ag/Al₂O₃ permet la formation de N₂ avec de nombreux réducteurs. Par contre, il est possible que le second-lit soit moins efficace dans ces conditions.
- La réalisation d'un double-lit permet, en plus d'améliorer remarquablement l'activité de NO_x à basse température, d'éviter le rejet d'ammoniac (Fast-SCR + SCO de l'ammoniac). Cependant, il reste encore de l'ammoniac non converti. Les pots d'échappements équipés d'un catalyseur de NH₃-SCR sont habituellement équipés d'un catalyseur de ASC en aval qui peut être de type Pt/Al₂O₃, comme pour le DOC. Placé en aval, ce catalyseur pourrait agir comme un DOC mais également comme un ASC, et permettre d'éliminer à la fois les HC et NH₃ restants. Ce système permettrait également de s'affranchir du problème de relargage de composés carbonés causé par l'ajout d'éthanol. Il pourrait donc être intéressant d'évaluer un triple lit 2%Ag/Al₂O₃-6% WO₃/Ce-ZrO₂-Pt/Al₂O₃, comme illustré dans la Figure C-3.

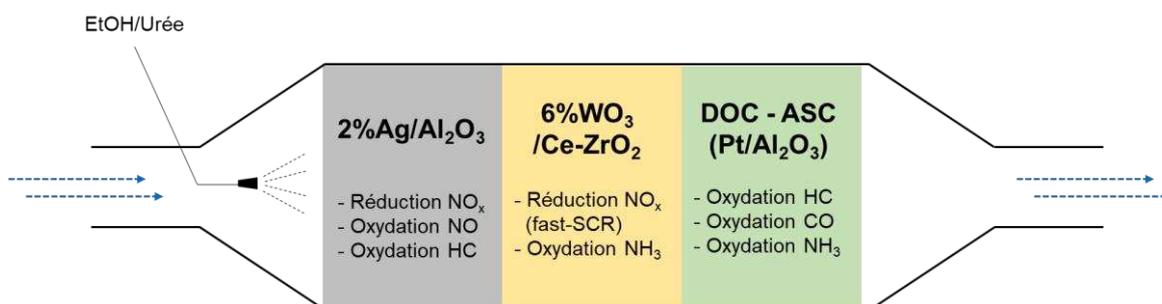


Figure C-3. Schéma d'une adaptation envisagée du procédé de (EtOH+Urée)-SCR dans un pot d'échappement.

Annexes

Annexe III-1 : Evolution de la concentration en N_2O en condition de Standard et Fast-SCR, sur le catalyseur 6% $WO_3/Ce-Zr$.

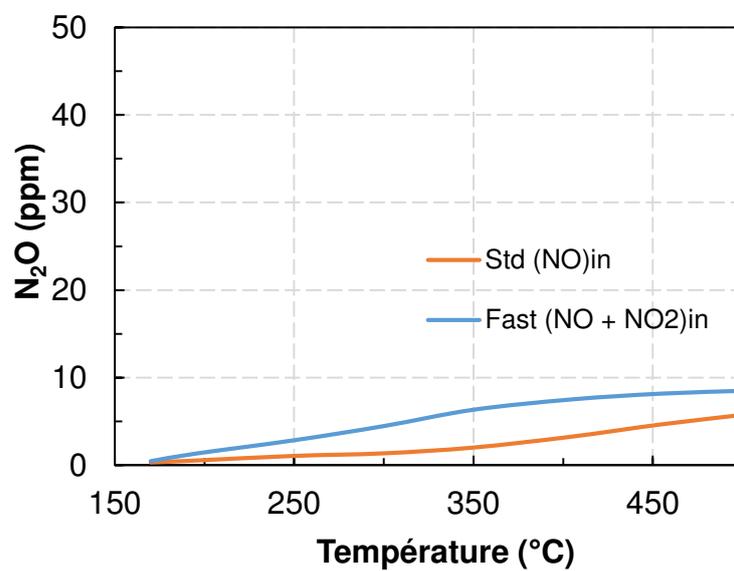


Figure A.III-1. Effet du rapport NO_2/NO_x entrant sur la concentration en N_2O en NH_3 -SCR, sur catalyseur de type 6% $WO_3/Ce-Zr$.

Annexe IV-1 : Comparaison de l'évolution de la concentration en NO_2 , lors des tests de EtOH-SCR et (EtOH+ NH_3)-SCR avec 400 ppm de NO, sur le support Al_2O_3 .

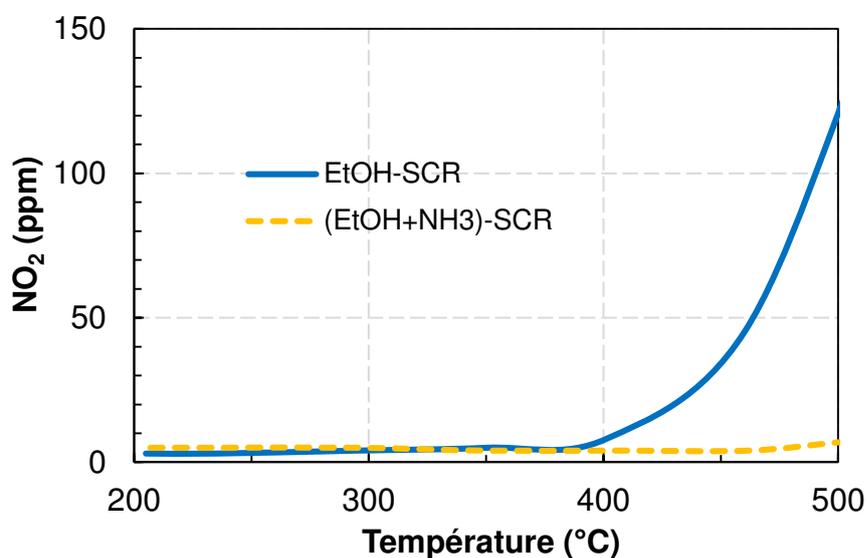


Figure A.IV-1. Evolution de la concentration en NO_2 , lors des tests de EtOH-SCR et (EtOH+ NH_3)-SCR sur le support Al_2O_3 . Conditions : 400 ppm NO, 1200 ppm EtOH, avec ou sans 400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O , N_2 .

Annexe IV-2 : Test de (EtOH+ NH_3)-SCR avec 400 ppm de NO à l'entrée, sur le support Al_2O_3 .

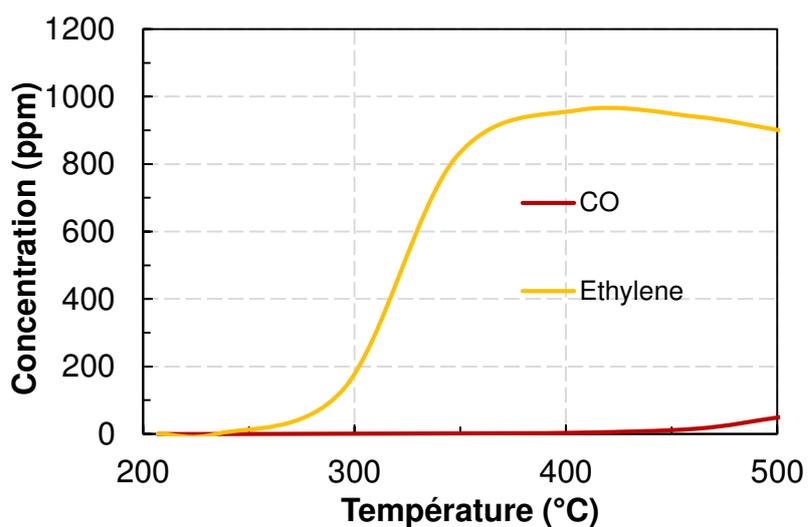


Figure A.IV-2. Test de (EtOH+ NH_3)-SCR avec $\text{NO}_x = 400$ ppm de NO sur support Al_2O_3 . Evolution des concentrations en CO et éthylène en fonction de la température.

Annexe IV-3 : Test de NH_3 -SCR avec 400 ppm de NO_2 , sur le support alumine.

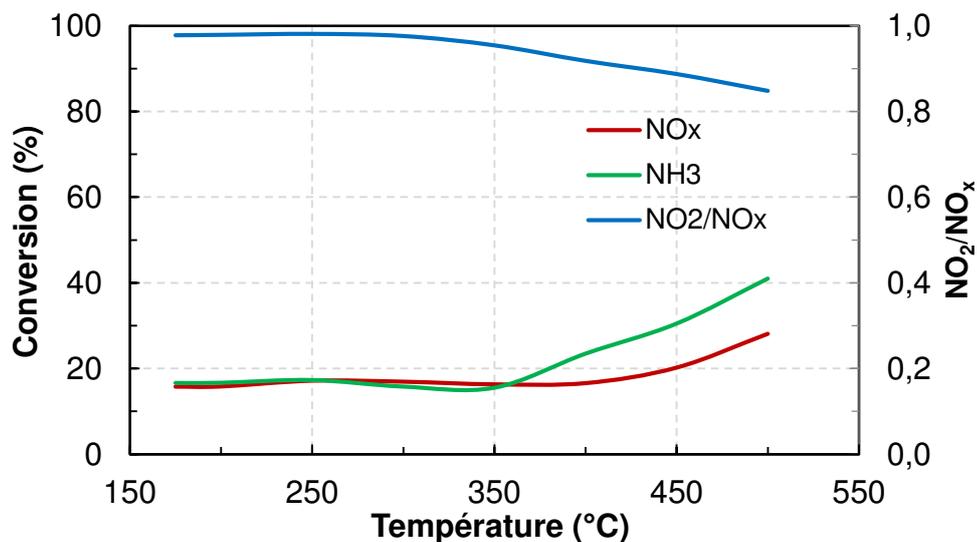


Figure A.IV-3. Test de NH_3 -SCR en condition NO_2 only ($\text{NO}_2 = 400$ ppm) sur support Al. Conversions NO_x et NH_3 , évolution du rapport NO_2/NO_x en fonction de la température.

Annexe IV-4 : Test de CH_3CHO -SCR avec 400 ppm de NO , sur le catalyseur 2% Ag/Al

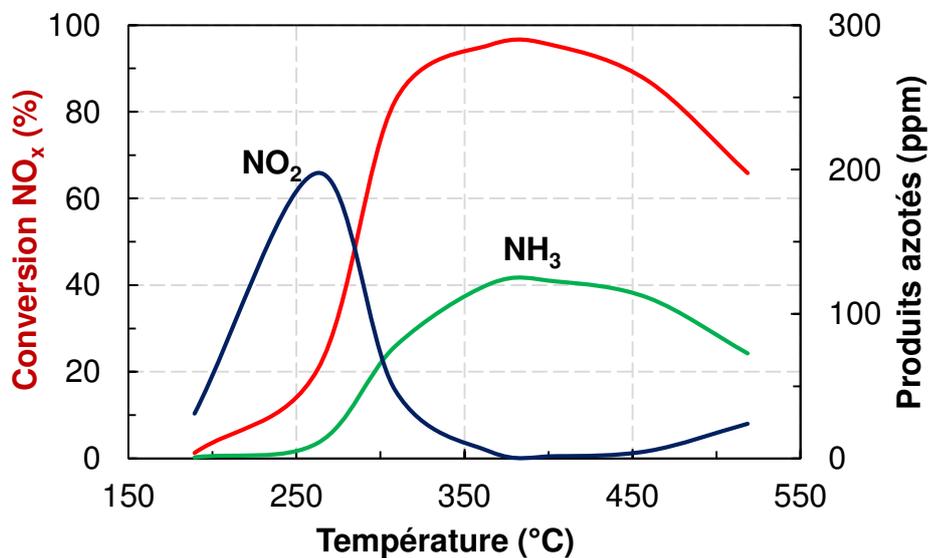


Figure A.IV-4. Tests de CH_3CHO -SCR avec $\text{NO}_x = 400$ ppm de NO sur 2% Ag/Al. Conversion des NO_x et concentration de NO_2 et NH_3 en fonction de la température.

Annexes IV-5 : Test de NH_3 -SCR assisté par H_2 , avec 400 ppm de NO , sur le support Al.

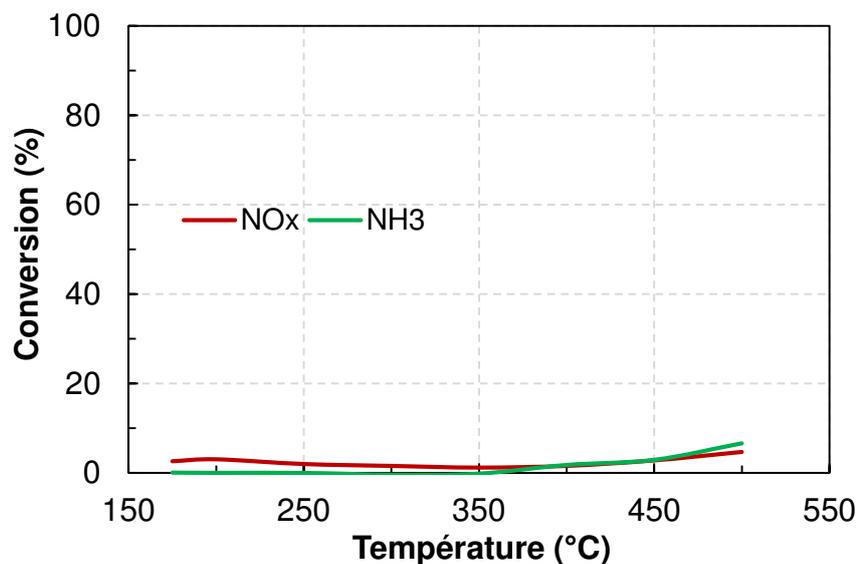


Figure A.IV-5. Test de (H_2+NH_3) -SCR avec uniquement NO comme NO_x introduits ($\text{NO} = 400$ ppm) sur Al_2O_3 . Conversions NO_x et NH_3 en fonction de la température.

Annexe IV-6 : Test de NH_3 -SCR assisté par H_2 , avec 400 ppm de NO_2 , sur le support Al.

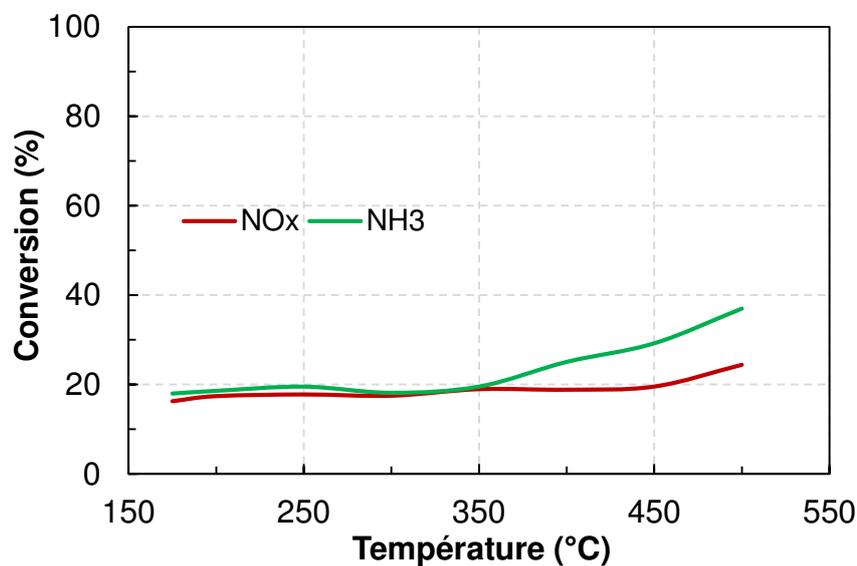


Figure A.IV-6. Test de (H_2+NH_3) -SCR avec uniquement NO_2 comme NO_x introduits ($\text{NO}_2 = 400$ ppm) sur Al_2O_3 . Conversions NO_x et NH_3 en fonction de la température.

Annexe IV-7 : Tests de NH_3 -SCR assistés par ajouts croissants de H_2 , (avec 400 ppm de NO), sur le catalyseur 2% Ag/Al.

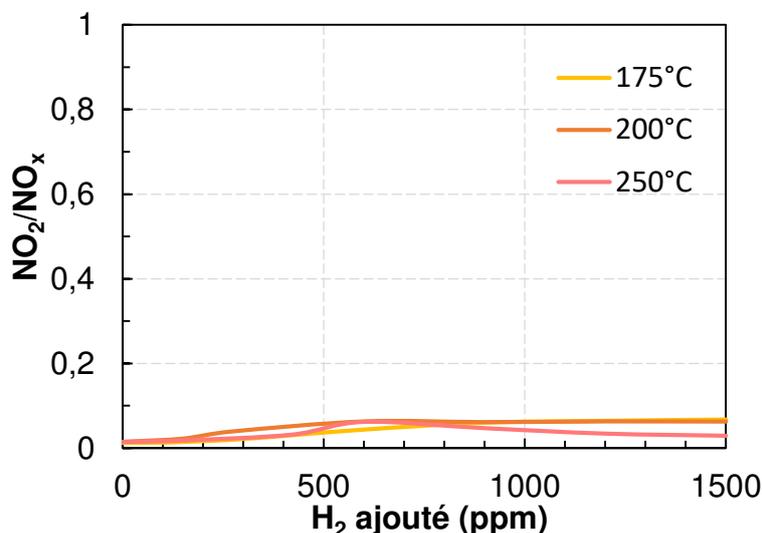


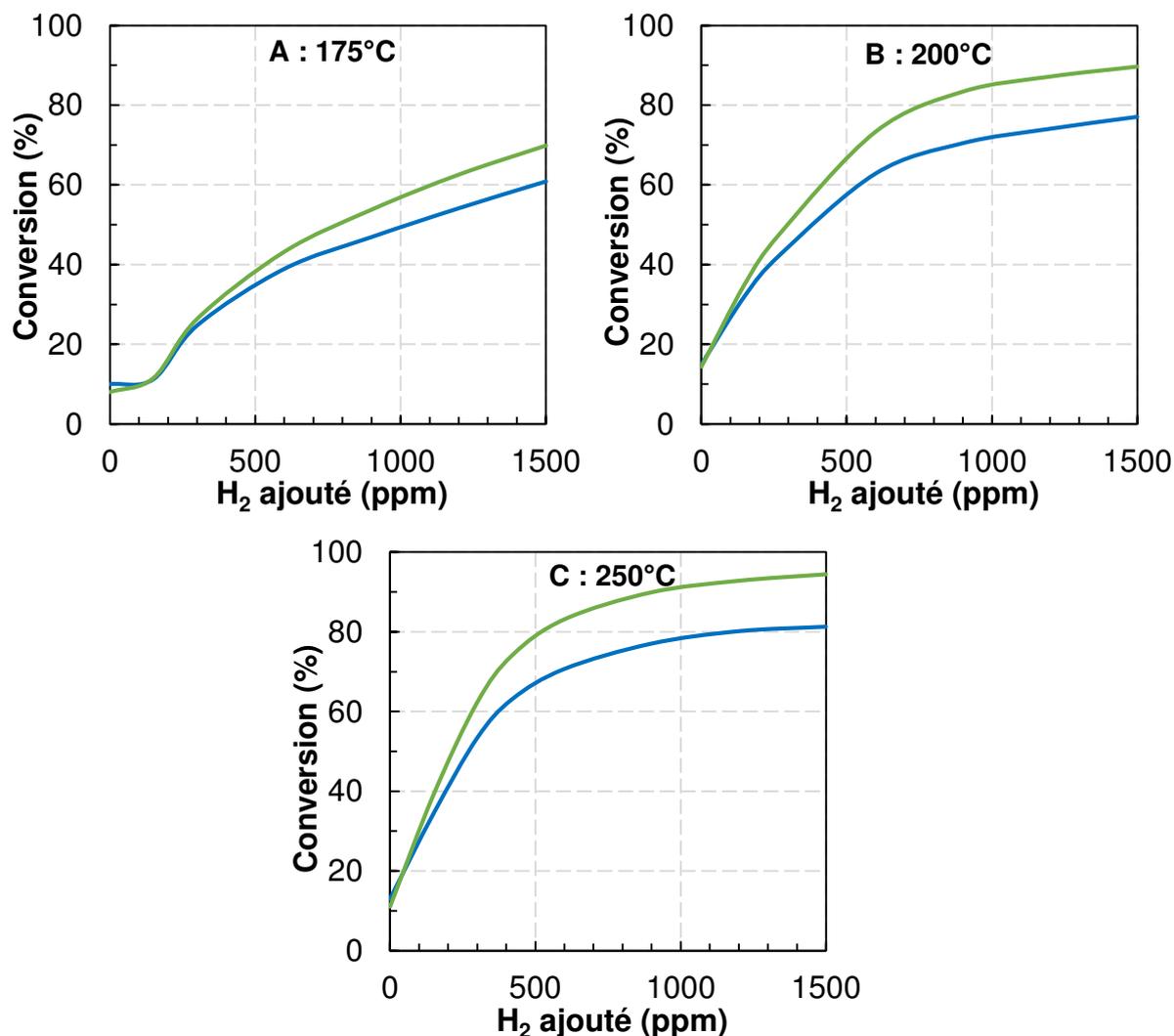
Figure A.IV-7. Tests de (H_2+NH_3) -SCR avec $\text{NO}_x = 400$ ppm de NO sur 2%Ag/Al. Effet de la quantité de H_2 ajoutée sur le rapport NO_2/NO_x à 175, 200 et 250°C.

Annexes IV-8 et 9 : (H_2+NH_3) -SCR en condition Fast sur 2% Ag/Al.

Des tests de NH_3 -SCR assistés par ajouts croissants de H_2 ont été réalisés à 175, 200 et 250°C. Le mélange initial comprend ici 200 ppm NO , 200 ppm NO_2 , 400 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 8% H_2O et N_2 . Les conversions des NO_x et de NH_3 propres à chaque température sont présentées dans les Figures A.IV-8A, A.IV-8B et A.IV-8C. Il est à noter que cette conversion n'est pas nulle en absence de H_2 (voir partie IV-3.2), avec un maximum de 14% à 200°C. Comme constaté lors des tests de (H_2+NH_3) -SCR en condition Standard (voir partie IV-5.1.1), l'ajout croissant de H_2 permet une augmentation progressive de l'activité SCR. La présence de $\text{NO} + \text{NO}_2$ à l'entrée permet une conversion des NO_x plus élevée, en comparaison des résultats obtenus avec NO seul.

A 175°C (Figure A.IV-8A), la conversion des NO_x augmente jusqu'à atteindre environ 60% avec 1500 ppm de H_2 , soit environ 20% de conversion supplémentaire générée par la présence de NO_2 initialement. A 200°C (A.IV-8B), 77% de conversion sont atteints avec 1500 ppm de H_2 , contre 60% en présence de NO uniquement. L'écart de conversion que procure la présence de NO_2 est moins élevé à 250°C, avec seulement 5% de conversion supplémentaire pour une concentration de H_2 supérieure à 1000 ppm. Il semble qu'un palier de conversion soit franchi à 250°C, la conversion étant identique dès 1200 ppm de H_2 ajoutés. La conversion en NH_3 -SCR assisté par H_2 semble donc limitée à 80% à 250°C, ce qui peut expliquer une possible différence d'écart de conversion.

Concernant la conversion en NH_3 , cette dernière est globalement plus élevée que la conversion des NO_x pour chaque température, ce qui diffère des tests en Standard. L'écart s'agrandit avec l'augmentation de la concentration en H_2 , ce qui induit une consommation supplémentaire de NH_3 .



Figures A.IV-8. Tests de NH_3 -SCR assistés par H_2 avec $\text{NO}_x = 200$ ppm de NO et NO_2 sur 2%Ag/Al. Evolution des conversions NO_x et NH_3 en fonction de la température à 175°C (A), 200°C (B) et 250°C (C).

L'évolution du rapport NO_2/NO_x a également été évaluée (Figure A.IV-9). L'augmentation de la quantité de H_2 conduit à une augmentation du rapport NO_2/NO_x en sortie de réacteur. Sachant que la conversion en NO_x va de pair avec l'augmentation de la concentration de H_2 , ceci montre donc que NO est réduit en plus grande quantité que NO_2 . A 200 et 250°C, le rapport NO_2/NO_x atteint rapidement un palier à partir de 750 ppm de H_2 ajoutés ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,77$), tandis que ce rapport augmente progressivement avec l'ajout de H_2 à 175°C.

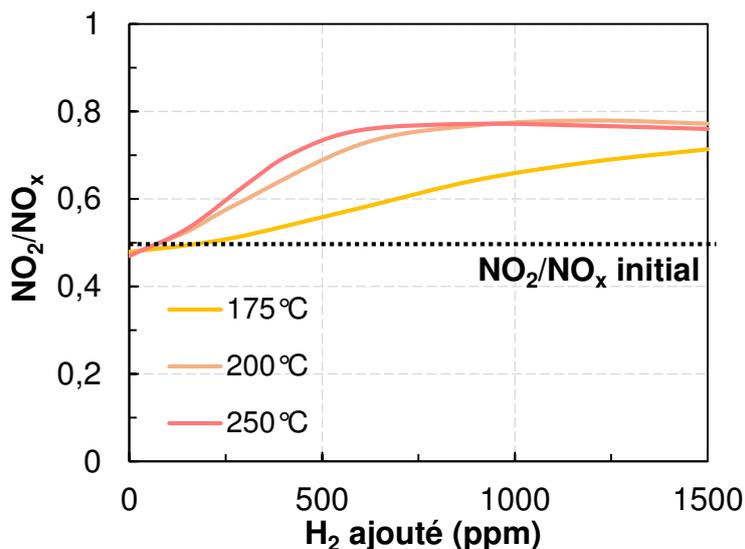


Figure A.IV-9. Tests de (H_2+NH_3) -SCR avec $\text{NO}_x = 200$ ppm de NO et NO_2 sur 2%Ag/Al. Effet de la quantité de H_2 ajoutée sur le rapport NO_2/NO_x à 175, 200 et 250°C.

A priori, l'ammoniac réagit donc préférentiellement avec NO plutôt que NO_2 en présence de H_2 . Pourtant, la présence de NO_2 dans le mélange réactionnel permet une amélioration de l'activité de NO_x avec 5 à 20% de gain de conversion.

Annexe IV-10 : Adsorption de NH_3 sur 2%Ag/Al à 200°C, suivi par IR in situ.

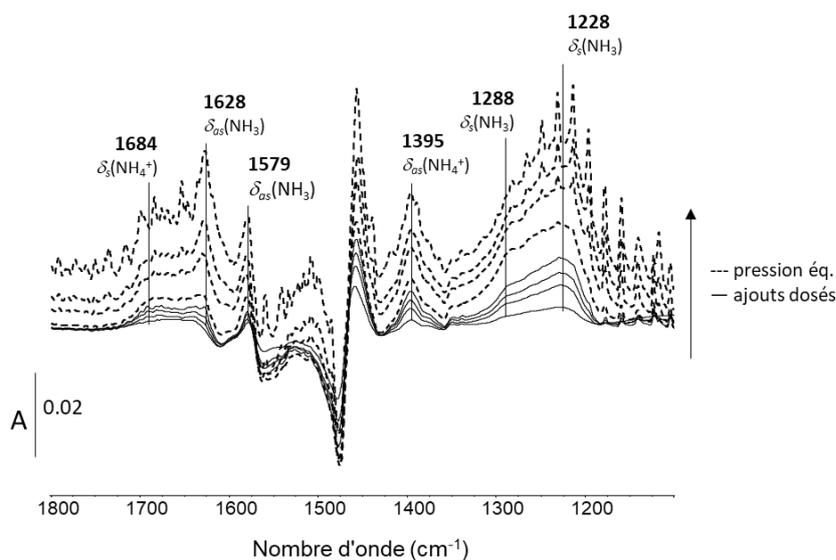


Figure A.IV-10. Spectres IR en transmission soustraits des espèces adsorbées sur 2%Ag/Al dans la région $1100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, lors d'ajouts croissant de NH_3 jusqu'à l'équilibre.

Annexe V-1 : Tests de (EtOH+NH₃)-SCR avec ajouts croissants de NH₃ (de 0 à 700 ppm), sur le 2% Ag/Al, à 175, 200 et 250°C.

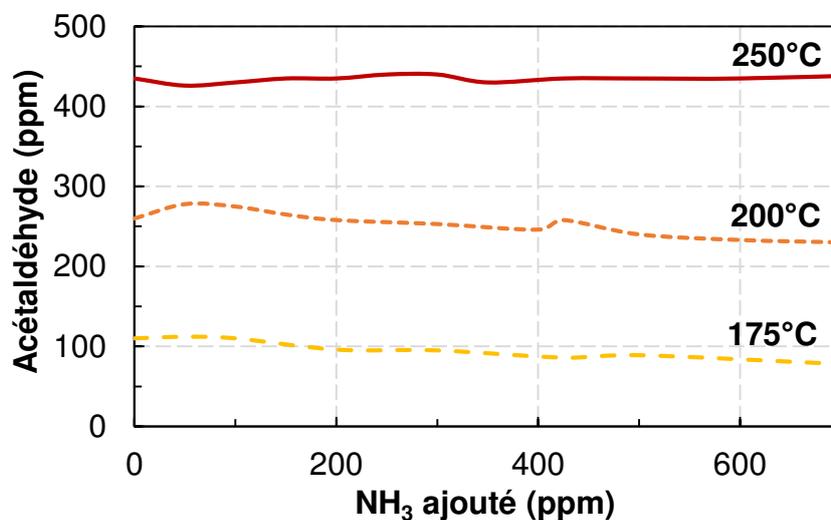


Figure A.V-1. Tests de (EtOH+NH₃)-SCR sur 2%Ag/Al. Evolution de la concentration en acétaldéhyde en fonction de la concentration initiale en ammoniac, à 175, 200 et 250°C.

Annexe V-2 : Test de EtOH-SCR sur le 6% WO₃/Ce-Zr.

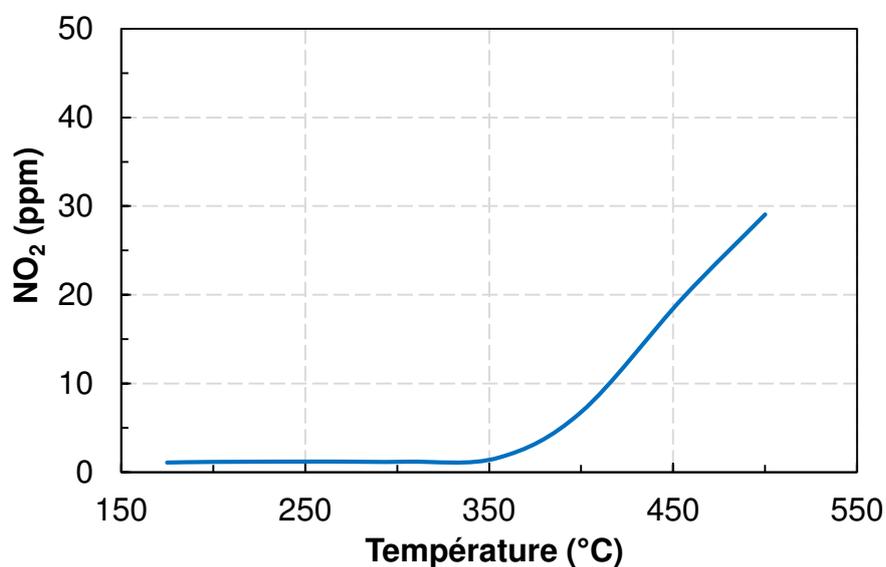


Figure A.V-2. Test de EtOH-SCR sur 6%WO₃/Ce-Zr, avec 400 ppm de NO initialement. Evolution de la concentration de NO₂ en fonction de la température.

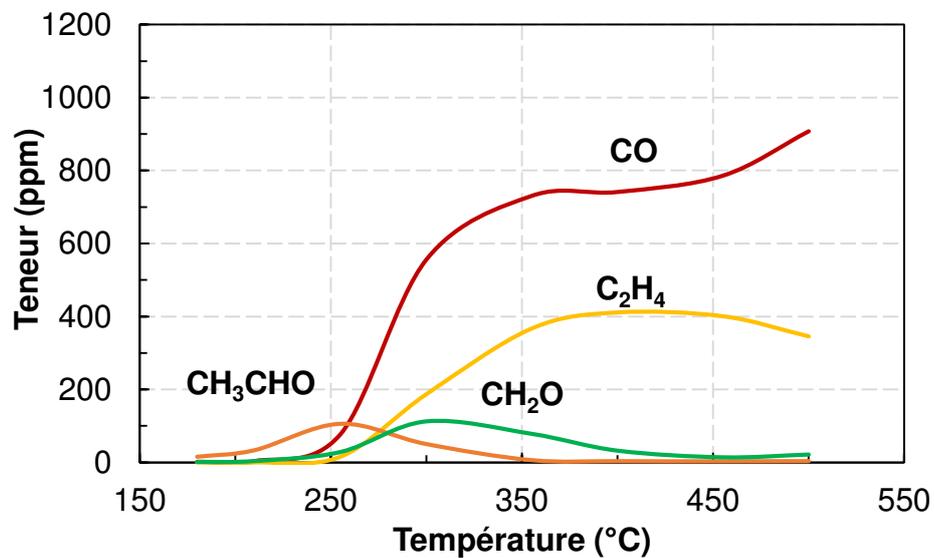
Annexe V-3 : Test de (EtOH+NH₃)-SCR, sur le 6% WO₃/Ce-Zr.

Figure A.V-3. Test de (EtOH+NH₃)-SCR sur le 6% WO₃/Ce-Zr. Evolution des concentrations en sous-produits carbonés en fonction de la température.

La Réduction Catalytique Sélective des NO_x par NH₃ est un procédé efficace de dépollution des gaz. Cependant, pour une application sur véhicules Diesel, l'activité à basse température (175-250°C, phase de démarrage du véhicule) reste limitée. De plus, les catalyseurs de NH₃-SCR sont sensibles au rapport NO₂/NO_x, avec un optimum pour NO₂/NO_x = 0,5. Or, à basse température, la proportion de NO₂ est faible car le catalyseur d'oxydation (DOC) placé en amont est également peu actif.

L'éthanol (EtOH) est un autre réducteur possible, principalement avec des catalyseurs Ag/Al₂O₃. Ce système présente également une activité limitée à basse température, bien que l'oxydation de EtOH s'accompagne de la formation de NO₂. Dans ces travaux, l'association de EtOH et NH₃ pour la SCR de NO sur catalyseur Ag/Al₂O₃ a été étudié. Un effet de synergie a été obtenu, avec un gain important d'activité à basse température. Ce gain ne provient pas directement d'une réaction entre NH₃ et EtOH ou ses sous-produits d'oxydation (CH₃CHO, CO...), ni uniquement grâce à la réaction entre NO₂ (formé par réaction de NO avec EtOH) et NH₃. La caractérisation des espèces adsorbées par IRTF et des tests de (H₂+NH₃)-SCR ont permis de conclure que les espèces H^{*}, provenant de la déshydrogénation de l'éthanol, réagissent avec les NO_x pour conduire à des espèces HNO_x très réactives avec NH₃.

Finalement, la mise en œuvre d'un double-lit (2%Ag/Al₂O₃ + catalyseur de NH₃-SCR), afin d'utiliser NH₃, NO et NO₂ restants, a permis d'obtenir une conversion NO_x comprise entre 46 et 95% entre 175 et 250°C. Ce système permet donc une conversion des NO_x élevée à basse température en s'affranchissant du NO₂ procuré par le DOC.

Mots-clés : deNO_x ▪ ammoniac ▪ éthanol ▪ Ag/Al₂O₃ ▪ double-lit ▪ urée

The NO_x Selective Catalytic Reduction by NH₃ is an efficient process for exhaust gas treatment. However, for Diesel vehicles, the activity at low temperature (175-250°C, starting phase of vehicles) remains limited. In addition, the NH₃-SCR catalysts are sensitive to the NO₂/NO_x ratio, with an optimum for NO₂/NO_x = 0.5. Unfortunately, at low temperature, the proportion of NO₂ is low because the oxidation catalyst (DOC) placed upstream is also weakly efficient.

Ethanol (EtOH) is another possible reductant, mainly associated with Ag/Al₂O₃ catalysts. This system also has a limited activity at low temperature, although the oxidation of EtOH is accompanied by NO₂ formation. In this work, the association of EtOH and NH₃ for the SCR of NO on a Ag/Al₂O₃ catalyst was studied. A synergistic effect was obtained, with a high enhancement of conversion at low temperature. This gain neither results from a reaction between NH₃ and EtOH or its oxidation by-products (CH₃CHO, CO...), nor only by the reaction between NO₂ (formed by reaction of NO with EtOH) and NH₃. Characterization of adsorbed species by FTIR and (H₂+NH₃)-SCR experiments led to the conclusion that H^{*} species, resulting from ethanol dehydrogenation, react with NO_x to yield HNO_x species highly reactive with NH₃.

Finally, in order to use the remaining NH₃, NO and NO₂, the use of a dual bed catalyst (2%Ag/Al₂O₃ + NH₃-SCR material) allowed a NO_x conversion between 46 and 95% from 175 to 250°C. This system consequently allows a high NO_x conversion at low temperature, avoiding the NO₂ lack at low temperature (low DOC activity).

Keywords: deNO_x ▪ ammonia ▪ ethanol ▪ Ag/Al₂O₃ ▪ dual bed ▪ urea