



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 :
Marie-Laure Tarot

Impact des minéraux sodium et phosphore sur les propriétés de catalyseurs Cu/FER dédiés à la réduction sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac

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

Soutenue le 04 mai 2018 devant le jury

Jury :

Président	Anne Giroir-Fendler	Maître de Conférences en Chimie et Biochimie, Université Lyon 1
Rapporteur	Gérard Delahay	Chargé de recherche, École de Chimie, Montpellier
Rapporteur	Patrick Da Costa	Professeur des Universités, Université de Paris 6
Membre	Xavier Courtois	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	Fabien Can	Maître de conférences, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	Daniel Duprez	Directeur de recherche en chimie, IC2MP, CNRS de Poitiers
Membre	Eduard E. Iojoiu	Docteur, Volvo-Renault trucks, Saint -Priest

Pour citer cette thèse :

Marie-Laure Tarot. *Impact des minéraux sodium et phosphore sur les propriétés de catalyseurs Cu/FER dédiés à la réduction sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2018. 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 organique, minérale, industrielle

Présentée par :

Marie-Laure TAROT

Impact des minéraux sodium et phosphore sur les propriétés de catalyseurs Cu/FER dédiés à la réduction sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac

Directeur de Thèse : Xavier COURTOIS
Co-directeur de thèse : Fabien CAN

Soutenue le 4 mai 2018 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Patrick DA COSTA, Professeur des Universités, UPMC, Paris 6

Gérard DELAHAY, Directeur de recherche CNRS, ICG, Montpellier

Examinateurs :

Anne GIROIR-FENDLER, Professeur des Universités, IRCELYON, Lyon 1

Eduard E. IOJOIU, Renault Trucks – Volvo, Saint-Priest

Xavier COURTOIS, Maître de Conférences HDR, IC2MP, Poitiers

Fabien CAN, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers

Daniel DUPREZ, Directeur de recherche émérite CNRS, IC2MP, Poitiers

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans l'institut IC2MP, dirigé par Sabine PETIT puis Yannick POUILLOUX, au sein de l'équipe E3 SAMCAT dirigée par Florence EPRON. Cette thèse a été financée par l'ANR APPIBio et encadrée par Xavier COURTOIS et Fabien CAN.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de thèse Xavier COURTOIS et Fabien CAN, pour le temps qu'ils m'ont consacré, leur rigueur et leur souci de parvenir à des présentations orales les plus pédagogiques possibles.

Je remercie tous les membres du projet ANR pour la richesse des échanges et leur bonne humeur lors des réunions.

J'adresse mes remerciements aux rapporteurs et examinateurs de ma thèse : Anne GIROIR-FENDLER, Eduard I.IOJOIU, Patrick DA COSTA, Gérard DELAHAY et Daniel DUPREZ.

Je tiens à remercier les membres de l'IC2MP pour leur aide et particulièrement Michel CHAUVEAU, Bertrand LEROUX, Jean-Dominique COMPAROT et Lilian ELOY pour leur aide sur les montages expérimentaux et les analyses chimiques. Merci à la « team DéNOx » : Mathias, Mickael, Henri-Joël et à ses stagiaires : Hugo, Maxime. Je remercie les différents doctorants et stagiaires de l'équipe et en particulier Mélissandre, Kavita, Davina, Vanessa, Manon, Hilma – un jour j'irai au Brésil -, Salma, Asmaa, Nadia – j'irai aussi au Maroc -, Lilian, Alexandre, Fabien, Rémy, Alban, Cyril, Florent, Thomas, Paul, Yasu – et peut-être au Japon ? -. Et merci à Anne-Laure pour l'aide donnée pour le graphisme de ma slide pour le concours « Ma thèse en 180s ».

Merci aux membres et formateurs de la Ludi Poitiers. Les ateliers se sont toujours déroulés dans la joie et la bonne humeur.

Je promets à mon équipe de TREC que si je suis encore à Poitiers l'année prochaine ce sera notre année pour les concours et que nous gagnerons ! Plus de maladie, plus d'orage, plus de plâtre... Merci aussi à l'équipe de Mignaloux avec laquelle j'ai participé à mon premier concours officiel, pour sa gentillesse, le soin porté au bien être des cavaliers et des chevaux, continuez à prendre bien soin de Miss.

Je remercie mes amis de longue date, avec la distance il a été difficile de nous voir souvent, mais à chaque fois nous nous retrouvions comme si c'était hier : Pauline, Marianne, Laura, Solène, Lise, Delphine, Marie, Philippe, Boris.

Je dédie cette thèse à ma famille, en particulier à mes grands-parents. Merci à mes parents pour leur aide, leur soutien et à Antoine, ce petit frère toujours si occupé !

Merci à Damien pour tout ton soutien pendant ces trois années, mais aussi pour les années avant la thèse et celles qui vont suivre.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	2
Chapitre I : Partie bibliographique.....	6
I.1. Moteurs et pollution automobile.....	8
I.1.a. Moteurs à explosion pour l'automobile	8
I.1.b. Emissions des moteurs à explosion et impacts	9
I.1.c. Sources d'émissions des NO _x	10
I.1.d. Réglementation européenne	11
I.2. Chaine de post-traitement	12
I.2.a. Cas du moteur à essence	12
I.2.b. Cas du moteur Diesel	13
I.2.c. Le catalyseur d'oxydation	13
I.2.d. Le filtre à particules	14
I.2.e. Réduction des oxydes d'azote	15
I.3. Zéolithes pour l'application en NH ₃ -SCR	23
I.3.a. Stabilité hydrothermale des zéolithes.....	24
I.3.b. Sites actifs des zéolithes pour la NH ₃ -SCR	25
I.3.c. Ferrierite	27
I.4. Utilisation du biodiesel.....	28
I.4.a. L'effet du biodiesel sur les émissions	29
I.4.b. La désactivation des catalyseurs	30
I.4.c. Impact de la présence de minéraux sur les zéolithes non-échangeées	30
I.4.d. Impact du contre-ion présent dans la zéolithe avant échange par du cuivre ou fer	31
I.4.e. Impact de la présence de minéraux sur les zéolithes échangées au cuivre ou au fer	31
I.5. Conclusion	35

Chapitre II : Techniques expérimentales	44
II.1 Synthèse des catalyseurs de référence	46
II.1.a Synthèse de Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)	47
II.1.b Synthèse de Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO).....	49
II.1.c Empoisonnements au sodium et phosphore déposés séparément ou simultanément	50
II.2 Caractérisations physico-chimiques.....	53
II.2.a Caractérisation élémentaire par ICP.....	53
II.2.b Caractérisations texturales : Adsorption – désorption d'azote	53
II.2.c Caractérisations structurales	55
II.2.d Caractérisations du cuivre	56
II.2.e Caractérisations de l'acidité	59
II.3 Tests catalytiques	62
II.3.a Tests en standard et fast-SCR.....	63
II.3.b Tests d'oxydation de NO et NH ₃	64
II.4 Résultats préliminaires concernant les différents lots de catalyseurs non empoisonnés	66
II.4.a Famille Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)	66
II.4.b Famille Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO).....	67
Chapitre III : Tests catalytiques des catalyseurs empoisonnés au sodium et/ou au phosphore	72
III.1. Empoisonnement au sodium	74
III.1.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé).....	76
III.1.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO).....	78
III.1.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de sodium	80
III.2. Empoisonnement au phosphore.....	83
III.2.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé).....	85
III.2.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO).....	86
III.2.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de phosphore.....	88

III.3. Empoisonnement simultané au sodium et au phosphore	92
III.3.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé).....	92
III.3.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO).....	94
III.3.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de sodium et phosphore.....	96
III.4. Comparaison de l'impact des différents poisons sur Cu/FER	98
III.4.a. Comparaison de l'imprégnation de Na et/ou P par voie aqueuse	98
III.4.b. Comparaison de l'imprégnation de Na et/ou P voie éthanol	103
III.5. Conclusion	107
Chapitre IV : Caractérisations	112
IV.1. Propriétés structurales et texturales.....	115
IV.1.a. Analyses structurales par diffraction des rayons X	115
IV.1.b. Propriétés texturales obtenues par BET	120
IV.1.c. Conclusion	123
IV.2. Caractérisation du cuivre	124
IV.2.a. Réduction en température programmée par le dihydrogène (H ₂ -RTP).....	124
IV.2.b. Adsorption de NO suivie par infra-rouge	138
IV.3. Propriétés acides	150
IV.3.a. Groupements OH libres.....	150
IV.3.b. Adsorption de NH ₃ suivie par infra-rouge	153
IV.4. Bilan	167
Chapitre V : Corrélation entre l'activité catalytique et les caractérisations	172
V.1. Relations oxydation de NO et NH ₃ – propriétés physico-chimiques.....	174
V.1.a. Impact des minéraux imprégnés par voie aqueuse sur les propriétés d'oxydation de NO et NH ₃	175
V.1.b. Impact des minéraux imprégnés par voie éthanol sur les propriétés d'oxydation de NO et NH ₃	178
V.1.c. Corrélations caractérisations/propriétés d'oxydation	180

V.2. Relations réduction des NO _x par NH ₃ (NH ₃ -SCR) – propriétés physico-chimiques.....	188
V.2.a. Empoisonnement au sodium	188
V.2.b. Empoisonnement au phosphore.....	192
V.2.c. Empoisonnement au sodium et phosphore	196
V.3. Conclusion	199
 Conclusion et perspectives.....	 208
 Annexes.....	 222

Introduction générale

La pollution de l'air est une des problématiques majeures de ce début du XXI^{ème} siècle. Elle est due à la fois aux phénomènes naturels (incendies, éruptions volcaniques...) et aux activités humaines (industries, transports, chauffage...). Cette pollution n'est pas sans conséquences sur l'environnement et la santé. En France, la pollution atmosphérique est responsable d'environ 48 000 décès prématurés par an.

Le transport routier étant l'un des responsables de la dégradation de la qualité de l'air, des normes de rejets ont été mises en place dans différents pays dont ceux de l'union européenne. Au fil du temps, les normes d'émission fixant les limites maximales de rejets polluants deviennent de plus en plus strictes, ce qui a pour conséquence une complexification de la chaîne de dépollution, en particulier pour les véhicules Diesel. En effet, le dispositif de dépollution des véhicules Diesel comprend un catalyseur d'oxydation (DOC) afin d'éliminer les hydrocarbures imbrûlés et le monoxyde de carbone, un filtre à particule (FAP) afin de piéger et d'éliminer les particules fines, et un convertisseur catalytique spécifique afin de traiter les oxydes d'azotes. Pour réduire les oxydes d'azote dans les véhicules, le procédé le plus couramment utilisé est la Réduction Sélective Catalytique par l'ammoniac (NH₃-SCR). En pratique, l'ammoniac est obtenu par décomposition et thermolyse d'une solution aqueuse d'urée injectée dans les gaz d'échappement en amont du catalyseur de SCR.

Par ailleurs, en Europe de nouveaux défis sont à relever pour les constructeurs automobiles :

- Pour les véhicules légers deux nouveaux cycles d'homologation des véhicules ont été actés : le test WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures) sur banc à rouleaux en remplacement du test NEDC (New European Driving Cycle), et le test RDE (Real Driving Emissions) où les émissions de polluants seront mesurées sur route ;
- Pour les poids lourds les nouveaux cycles d'homologation des véhicules sont le WHSC (World Harmonized Stationary Cycle) et le WHTC (World Harmonized Transient Cycle). Parallèlement, l'utilisation de carburants alternatifs, comme le biodiesel est à prendre en considération en particulier pour la durabilité de la chaîne de dépollution. En effet, le biodiesel est susceptible de contenir des éléments minéraux tels que le sodium, le potassium et le phosphore pouvant se déposer dans la ligne d'échappement.

Ce travail de thèse est réalisé dans le cadre du projet ANR APPIBio. L'objectif de ce projet ANR est d'étudier l'impact du biodiesel sur la globalité de la ligne de dépollution de poids lourds circulant au 100 % biodiesel. Plus précisément, cette thèse a pour but d'étudier l'impact des minéraux contenus dans le biodiesel sur les propriétés du catalyseur de réduction des oxydes d'azote par l'ammoniac. Le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le **chapitre I** présente tout d'abord de manière générale l'impact de la pollution automobile ainsi que les chaines de dépollution mises en place afin de répondre aux normes en vigueur. Les différents procédés utilisés pour traiter spécifiquement les oxydes d'azote sont ensuite présentés, en se focalisant sur le procédé de NH₃-SCR catalysé par des zéolithes échangées au cuivre. Ce chapitre se termine sur l'état de l'art de l'impact des minéraux présents dans le biodiesel sur l'efficacité DéNOx des catalyseurs de NH₃-SCR.

Le **chapitre II** présente les techniques expérimentales mises en œuvre : synthèse des catalyseurs, techniques de caractérisations ainsi que les protocoles des tests catalytiques. Pour conclure ce chapitre, les conversions des NO_x des catalyseurs de référence étudiés pour cette étude seront présentées.

Le **chapitre III** est consacré à l'étude de la réactivité en NH₃-SCR des catalyseurs après ajout de sodium et/ou phosphore dans les différents solvants (eau ou éthanol). La réactivité des catalyseurs est étudiée en standard et en fast-SCR.

Le **chapitre IV** détaille les différentes caractérisations mises en œuvre pour décrire les propriétés physico-chimiques des catalyseurs après ajout des minéraux. Différentes caractérisations ont été effectuées afin d'étudier les propriétés structurales et texturales (BET, DRX), les propriétés du cuivre (H₂-RTP, adsorption de NO suivie par infra-rouge) et les propriétés acides des catalyseurs (adsorption d'ammoniac suivie par infra-rouge).

Le **chapitre V** fait le lien entre le chapitre III et IV. La première partie du chapitre présente les possibles corrélations entre la réactivité en oxydation de NO et NH₃ et les caractérisations présentées dans le chapitre IV. La deuxième partie du chapitre présente les corrélations effectuées entre l'activité catalytique en NH₃-SCR et les caractérisations pour le sodium et le phosphore déposés séparément ou simultanément.

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1. Moteurs et pollution automobile

I.1.a. Moteurs à explosion pour l'automobile

Pour les transports routiers, les moteurs alternatifs (par opposition aux moteurs stationnaires qui délivrent la même puissance en continu) à combustion interne sont majoritaires depuis plus d'un siècle. Cela peut être attribué à un grand nombre de qualités qu'ont ces moteurs pour la traction automobile : une phase de démarrage courte, une très bonne adaptation aux variations de charge, une bonne performance avec une suralimentation et une grande gamme de puissance pour toutes les applications routières.

I.1.a.i. Le moteur à allumage commandé

Le carburant des moteurs à allumage commandé est l'essence. Il tire son nom de l'origine de l'explosion : une étincelle dont l'apparition est commandée. Cette commande était historiquement liée à la position du vilebrequin, mais est maintenant pilotée par un boîtier électronique pour une meilleure gestion de la puissance disponible et une diminution de la consommation de carburant. Le moteur à allumage commandé est parfois aussi appelé moteur à essence.

Ce moteur a été imaginé au XVII^{ème} siècle. Le principe du moteur à quatre temps connu aujourd'hui a été proposé par Beau de Rochas en 1862 [1]. Ayant été longtemps utilisé en aviation, il est maintenant quasi-exclusivement dédié à une utilisation routière. C'est le moteur de prédilection pour les applications nécessitant une faible puissance, comme les deux-roues et les véhicules légers. À l'heure actuelle, ces moteurs présentent un rendement maximal d'environ 36 %.

Ces moteurs représentent la majorité des moteurs alternatifs à combustion interne produits dans le monde aujourd'hui.

I.1.a.ii. Le moteur Diesel

Le moteur Diesel, inventé par Rudolf Diesel, a été breveté en 1892. Initialement utilisé dans l'industrie, la marine, ou les chemins de fer, ce moteur a été adapté aux véhicules légers par Mercedes et Peugeot avant la seconde guerre mondiale. En France, les véhicules à moteur Diesel particuliers représentaient 62,1 % du parc automobile pour les véhicules légers, soit environ 19,6 millions de véhicules en 2013 [2]. Le prix du Diesel, moins cher à la pompe que celui de l'essence, explique en partie l'engouement des Français pour ce carburant. Par ailleurs, le rendement maximal que peut actuellement atteindre un moteur Diesel est de 42 %. De fait, un moteur Diesel rejette moins de dioxyde de carbone qu'un moteur à essence à puissance identique. Le reste de l'énergie est principalement dissipé sous forme de chaleur [3].

Pour les applications automobiles, le moteur Diesel est un concurrent sérieux du moteur à essence. Il présente une plus grande longévité, et son principal argument est son meilleur rendement, menant à

un plus faible coût d'utilisation. Ces considérations sont déterminantes pour le transport routier, assuré par des camions qui roulent longtemps sur de grandes distances.

I.1.b. Emissions des moteurs à explosion et impacts

Malheureusement, la combustion dans un moteur à explosion est imparfaite ce qui engendre la création de composés chimiques autres que le dioxyde de carbone et l'eau : émission de particules fines (PM), d'oxydes d'azotes (NO_x), d'hydrocarbures imbrûlés (HC), et de monoxyde de carbone (CO). Les concentrations moyennes de ces polluants pour les moteurs Diesel et à essence sont répertoriées dans le Tableau I-1 ci-dessous.

Tableau I-1 : Emissions moyennes mesurées sur cycle New European Driving Cycle (NEDC) à la source des moteurs à essence ou Diesel (source PSA) [4].

	HC	CO	NO _x	PM masse	PM nombre
Moteur essence homogène (g.km⁻¹)	1,4 à 2,0	7 à 10	2 à 4		
Moteur Diesel (g.km⁻¹)		1,2 à 1,4	0,3 à 0,5	0,02 à 0,04	$1 * 10^{10}$

Ces polluants sont à la fois nocifs pour l'homme et l'environnement :

- Du point de vue de la santé, le *monoxyde de carbone* (CO) est un gaz asphyxiant qui se fixe sur l'hémoglobine du sang, son affinité avec l'hémoglobine étant deux cent fois plus importante que l'oxygène (INRS), ce qui empêche le transport d'oxygène. Les intoxications aiguës et subaiguës se manifestent par des symptômes banals (nausée, vomissement), allant jusqu'au décès pour les intoxications suraiguës.

- Les *hydrocarbures imbrûlés* (HC) sont de nature très variée, certains d'entre eux sont cancérogènes, d'autres participent à la formation d'ozone.

- Les *particules fines* (PM) sont dangereuses pour l'homme de par leur taille et leur composition chimique. En effet, les particules de taille inférieure à 10 µm peuvent entrer dans les voies respiratoires et provoquer à court terme des bronchites chroniques, de l'asthme et des cancers du poumon [5]. Un rapport de l'union européenne estime à 347 900 le nombre décès prématurés en 2000 dus aux particules fines, pour l'union européenne [6]. Ces particules fines contiennent notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) [7], considérés comme étant CMR, mais aussi des métaux lourds et des composés minéraux.

- Le *monoxyde d'azote* (NO) passe dans les alvéoles pulmonaires et réagit avec le fer de l'hémoglobine pour former la méthémoglogine. Cette interaction limite la fixation de l'oxygène dans le sang quand le monoxyde d'azote est présent en grande quantité, ce qui empêche l'oxygénation des organes [8]. De plus, à température ambiante ce gaz peut s'oxyder en *dioxyde d'azote* (NO₂). A

titre de comparaison, le dioxyde d'azote est dix fois plus dangereux que le monoxyde de carbone et quatre fois plus dangereux que le monoxyde d'azote. Le dioxyde d'azote est un gaz rouge-brun qui se détecte à un seuil olfactif de 0,2 ppm par son odeur irritante. Ce gaz entraîne des troubles respiratoires et des œdèmes pulmonaires. Les enfants et les personnes asthmatiques sont les plus sensibles à ce polluant [9]. Les oxydes d'azote (NO_x) ont aussi un impact environnemental : ils peuvent provoquer l'acidification des pluies par la formation d'acide nitrique. De plus, ils interviennent dans la formation d'ozone dans les parties inférieures de l'atmosphère en réagissant avec les COV (carbones organiques volatils) ce qui conduit indirectement à l'effet de serre. On s'intéressera lors de ce travail de thèse à l'élimination des oxydes d'azotes émis par les moteurs Diesel. Cependant, d'autres sources d'émission des oxydes d'azote existent, et sont répertoriées dans la partie suivante (I.1.c.).

I.1.c. Sources d'émissions des NO_x

Les oxydes d'azotes (NO_x) sont formés à hauteur d'environ 50 % par le transport routier, les autres sources de production étant les industries, l'agriculture et la transformation d'énergie. Dans le domaine des transports routiers 89 % des NO_x proviennent des véhicules Diesel : 41 % pour les poids lourds, 33 % pour les véhicules particuliers et 15 % pour les véhicules utilitaires légers. L'évolution de l'émission des NO_x en France est présentée dans la Figure I-1.

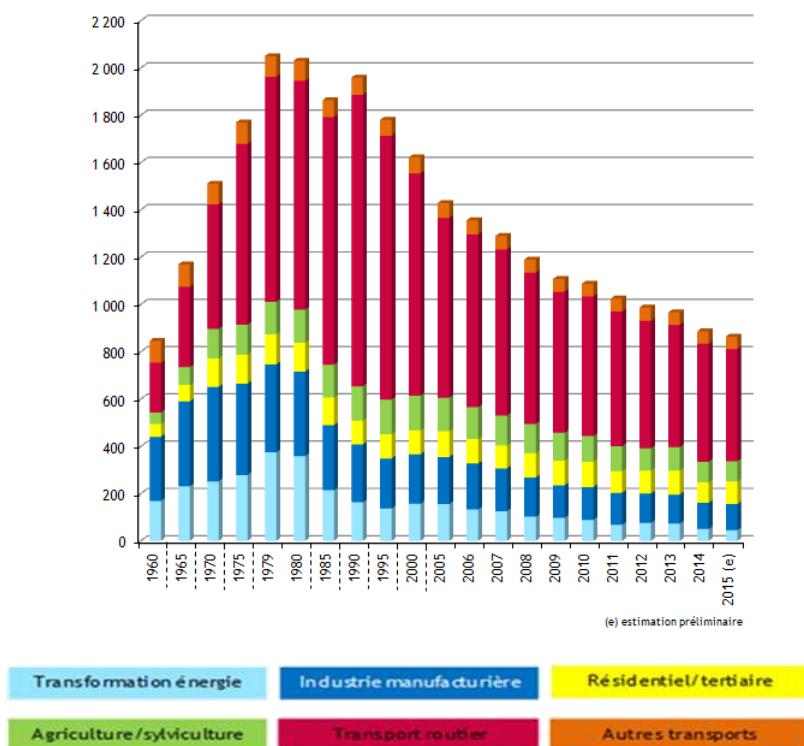


Figure I-1 : NO_x : émissions atmosphérique par secteur en France métropolitaine en kt [10].

I.1.d. Réglementation européenne

Afin de diminuer les émissions des polluants, dont les NO_x, émis par les véhicules en Europe, les normes Euro ont été mises en place au début des années 1990. Ces normes règlementent les polluants les plus nocifs émis par les moteurs, à savoir les hydrocarbures imbrûlés (HC), les particules fines, le monoxyde de carbone (CO) et les oxydes d'azote (NO_x). Cette réglementation fixe les limites maximales de rejets des polluants pour les véhicules roulants : automobiles, véhicules utilitaires légers, motos et poids-lourds. Un exemple d'évolution de norme Euro appliquée aux poids lourds Diesel est décrit dans le Tableau I-2.

Pour les véhicules légers, les rejets sont réglementés par kilomètre, pour les poids lourds les limitations sont fonction de la puissance du véhicule.

Tableau I-2 : Normes Euro pour les poids lourds Diesel.

	Date de mise en application	NO _x (g.kWh ⁻¹)	CO (g.kWh ⁻¹)	HC (g.kWh ⁻¹)	Particules (g.kWh ⁻¹)
Euro 0	1990	14,4	11,2	2,4	
Euro I	1993	9	4,9	1,23	0,36
Euro II	1996	7	4	1,1	0,15
Euro III	2001	5	2,1	0,66	0,13
Euro IV	2006	3,5	1,5	0,46	0,02
Euro V	2009	2	1,5	0,46	0,02
Euro VI	2014	0,4	1,5	0,13	0,01

I.2. Chaîne de post-traitement

Afin de diminuer les émissions de polluants dans les gaz d'échappement, et respecter la législation, les constructeurs ont mis en place des pots catalytiques qui diffèrent selon le type de moteur (Diesel ou à essence).

I.2.a. Cas du moteur à essence

La dépollution catalytique des gaz d'échappement des moteurs à essence a commencé en 1970 aux États-Unis, dans un premier temps pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés puis étendu à la réduction simultanée des NO_x. En effet, les conditions de combustion dans un moteur à essence peuvent être proches de la stœchiométrie en oxygène ce qui permet à la fois l'oxydation de CO, des HC et la réduction des NO_x, d'où son nom de catalyseur trois voies (TWC : Three Way Catalyst). Afin d'assurer en permanence la stœchiométrie du mélange une sonde lambda placée dans l'échappement mesure continuellement la stœchiométrie et agit sur le rapport air/essence injecté dans le moteur pour maintenir une richesse proche de 1. Quand le milieu est riche en hydrocarbures, par exemple lors d'accélération, la réduction des NO_x est favorisée au détriment de l'oxydation des HC et du CO et inversement lors des phases pauvres en HC comme illustré en Figure I-2.

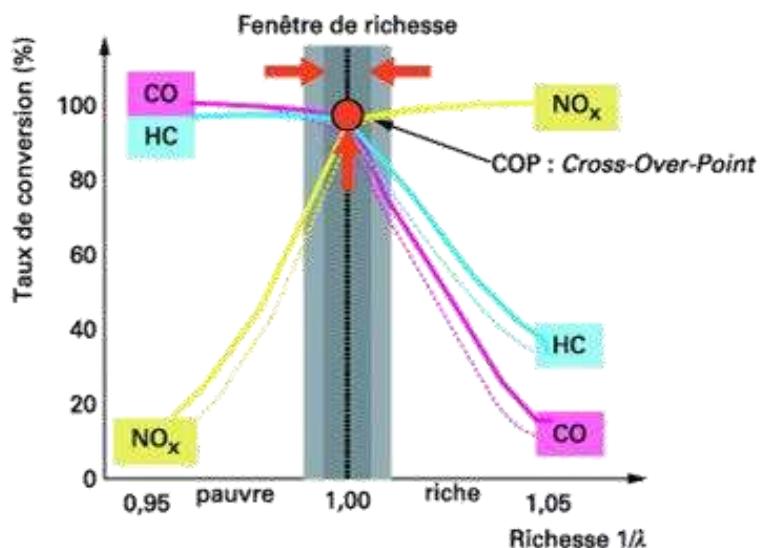


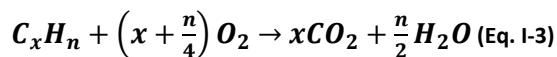
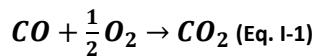
Figure I-2 : Conversion des différents polluants en fonction de la richesse pour un moteur à essence [4].

Pour le catalyseur trois voies, les métaux utilisés sont pour l'essentiel du platine et/ou du palladium (qui favorisent l'oxydation de CO et des HC), et le rhodium (qui favorise la réduction des NO_x). Ces métaux sont dispersés sur un support de type alumine modifiée notamment par des oxydes de type cérite-zircone. Les cérites-zircons sont des matériaux qui permettent de tamponner les oscillations autour de la stœchiométrie grâce à leurs propriétés de stockage/déstockage de l'oxygène. Par

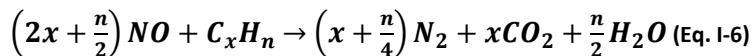
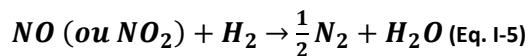
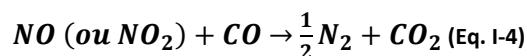
ailleurs, les cérines-zircomes sont stables thermiquement dans la gamme de température des catalyseurs essence, et permettent la stabilisation des métaux précieux [4].

Les principales réactions mises en jeu en catalyse trois voies sont :

- Pour l'oxydation de CO et HC :



- Pour la réduction des oxydes d'azote :



I.2.b. Cas du moteur Diesel

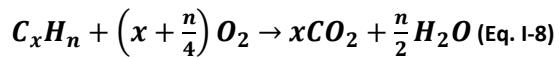
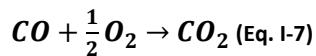
Pour le moteur Diesel, au contraire du moteur à essence, la combustion est réalisée en excès d'oxygène, ce qui défavorise la réduction des oxydes d'azote mais favorise l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés. De plus, les moteurs Diesel produisent plus de suies. La chaîne de post-traitement est par conséquent plus complexe. Afin de pouvoir respecter la norme Euro VI, cette chaîne est constituée d'un catalyseur d'oxydation (DOC cf. I.2.c), d'un filtre à particules (FAP cf. I.2.d) et d'un catalyseur spécifique afin de réduire les NO_x (cf. I.2.e). Selon le type de véhicule l'ordre des catalyseurs peut être différent même si le catalyseur d'oxydation est toujours placé en premier. Pour les véhicules lourds, l'ordre usuel est DOC, FAP puis catalyseur Dé NO_x .

Cependant, afin de réduire la place que peut prendre la chaîne de dépollution automobile, des travaux portent actuellement sur la possibilité d'intégrer le catalyseur de réduction des NO_x dans la porosité du filtre à particules [11][12].

I.2.c. Le catalyseur d'oxydation

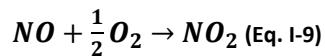
Le catalyseur d'oxydation (DOC : Diesel Oxidation Catalyst) permet d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés et le monoxyde de carbone avec l'oxygène restant de la combustion. L'activité des

catalyseurs d'oxydation repose essentiellement sur sa charge en métaux précieux, à savoir le platine et palladium. Le catalyseur d'oxydation permet l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone selon les réactions suivantes :



Cependant, la conversion des hydrocarbures est faible aux températures inférieures à 200 °C. Afin de limiter les rejets à basse température, une solution consiste alors à stocker les hydrocarbures imbrûlés, par exemple par des zéolithes, et de les relarguer à plus haute température pour les convertir.

Par ailleurs, le catalyseur d'oxydation oxyde aussi partiellement le monoxyde d'azote, pour produire du dioxyde d'azote :



NO₂ est un oxydant puissant utile pour la régénération passive des filtres à particule (cf. I.2.d). De plus, le ratio NO₂/NO_x a une influence marquée sur l'activité du catalyseur de réduction sélective des NO_x comme détaillé dans la partie I.2.e.ii.

I.2.d. Le filtre à particules

Le filtre à particules permet la séparation physique des particules du flux gazeux. Actuellement les filtres utilisés sont de type « wall-flow ». Ils sont en généralement SiC et les pores du filtres à particules sont fermés d'un côté ce qui oblige le gaz à traverser les canaux et favorise le piégeage des particules comme illustré en Figure I-3.

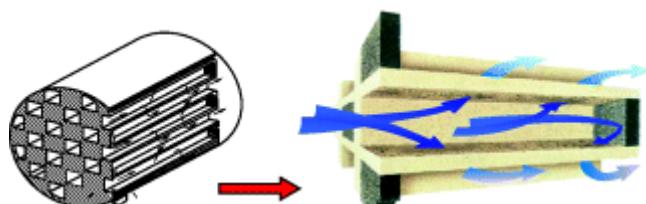
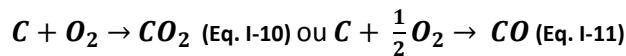


Figure I-3 : Filtre à particules de type « wall-flow » [13].

Cependant, l'accumulation des particules génère une augmentation de la contre-pression. Afin de permettre un bon fonctionnement moteur, le filtre à particule doit être régénéré régulièrement.

Différentes régénérations du filtre à particules sont possibles :

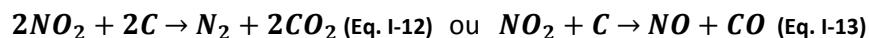
La régénération thermique : si la température du filtre à particule est suffisamment élevée (600 °C) les suies peuvent bruler selon les réactions suivantes :



Cette température peut être obtenue par ajout d'hydrocarbures dans la ligne d'échappement.

La régénération catalysée permet d'abaisser la température d'inflammation des suies. Différentes technologies sont actuellement commercialisées :

- Le CCRT (Catalyzed Continuously Regenerating Technology) développé par Johnson Matthey. La présence de platine dans le filtre permet d'oxyder le NO en NO₂. Le NO₂ réagit ensuite avec les suies selon les mécanismes suivants [14] :



En effet, le dioxyde d'azote est un oxydant beaucoup plus fort que l'oxygène à basse température, ce qui permet d'éliminer les suies à des températures plus faibles.

- Le filtre à particules additivé développé par PSA en 2000. Un additif à base de cérine, Eolys (développé par Solvay), est stocké dans un réservoir. A chaque plein cet additif est ajouté afin d'avoir une concentration en métal de 3 à 5 mg par kilogramme de Diesel. Cet additif permet d'abaisser la température de combustion des suies à 450 °C.

I.2.e. Réduction des oxydes d'azote

Afin d'éliminer NO_x produits par les moteurs Diesel deux grandes voies sont développées :

- Le stockage-réduction des NO_x (NSR : NO_x Storage Reduction)
- La réduction catalytique sélective des NO_x (SCR : Selective Catalytic Reduction)

I.2.e.i. Le stockage réduction des NO_x

Les catalyseurs de NSR (NO_x Storage Reduction) fonctionnent en régime transitoire. Lors des phases en milieu pauvre (oxydant), les NO_x produits sont oxydés sur les métaux précieux (platine) puis stockés sur les matériaux de stockage (oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux comme le baryum) généralement sous forme de nitrates. Lors des phases en mélange riche (réducteur), de courte durée, les NO_x sont désorbés et réduits en diazote par les hydrocarbures. Ce système induit donc une surconsommation de carburant afin d'obtenir un milieu riche en réducteur.

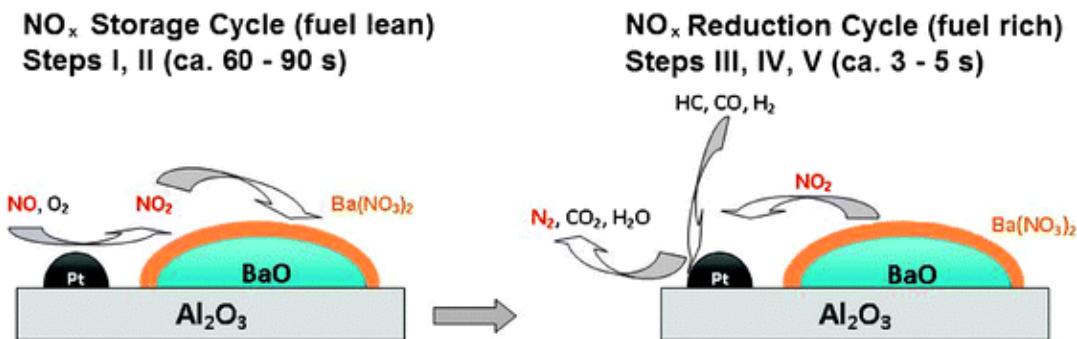


Figure I-4 : Principe de fonctionnement du NO_x-Trap [15].

Lors de la régénération du catalyseur NSR, celui-ci peut produire de l'ammoniac ou du N₂O [16][17] [18] qui sont des produits non désirés. Afin de limiter la concentration en ammoniac émise et augmenter la conversion des NO_x des études ont porté sur l'association NSR-SCR. Le catalyseur de NH₃-SCR (cf. I.2.e.ii.) est placé en aval du catalyseur de NSR afin de stocker l'ammoniac produit par le catalyseur de NSR [19] et de permettre la réduction des NO_x non stockés durant les phases pauvres suivantes.

Le DPNR (Diesel Particulate and NO_x Reduction) développé par Toyota combine à la fois le piégeage des suies par un monolithe « wall-flow » et la fonction NSR qui permet l'oxydation des suies par NO₂. Il fonctionne en mode transitoire, avec les phases riches et pauvres. En phase pauvre (excès d'oxygène) le NO s'oxyde en NO₂ sur le platine. Une partie est stockée, et l'autre est utilisée pour oxyder les suies. De plus, le NO produit lors de la réaction avec les suies peut être réutilisé car il peut être oxydé de nouveau par le platine. Lors des phases riches, les réducteurs permettent la réduction des NO_x en diazote. Ce principe de fonctionnement est illustré en Figure I-5.

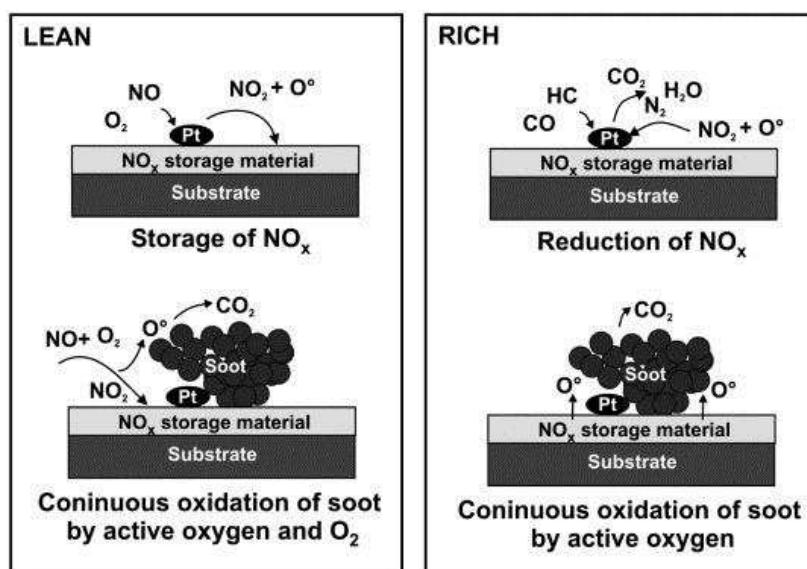


Figure I-5 : Schéma du principe de fonctionnement du DPNR [20].

I.2.e.ii. Selective catalytic reduction (SCR)

A la différence du procédé NSR, la technologie SCR fonctionne en continu. La réduction des NO_x en SCR peut être réalisée par différents types de réducteurs : l'ammoniac (NH₃-SCR) ou les hydrocarbures (HC-SCR) ou encore le dihydrogène, l'éthanol ou le monoxyde de carbone.

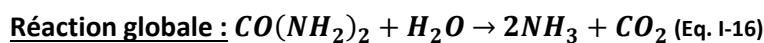
Historiquement, les recherches se sont focalisées sur la possibilité d'utiliser les hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement. De très nombreux matériaux et hydrocarbures ont été évalués afin de réaliser la réduction des oxydes d'azote. La découverte de la réduction des oxydes d'azote par les hydrocarbures sur zéolithe échangée au cuivre a été réalisée simultanément par Held *et al.* [21] et Iwamoto *et al.* [22] dans les années 1990. A la suite de cette découverte, différents métaux de transition ont été testés : le platine [23], le cobalt [24], le fer [25], l'argent [26][27], le cuivre ou le nickel [28]. Les métaux ont été déposés sur différents supports tels que de l'alumine [29][30][31], les zéolithes ou les cérines-zircomes [32] [33].

Cependant, à ce jour, aucun système n'a permis d'atteindre les efficacités requises et l'utilisation du réducteur ammoniac s'est imposée pour le procédé de SCR en milieu oxydant.

- NH₃-SCR

La réduction des NO_x par injection directe d'ammoniac a été initialement développée pour traiter les NO_x issus des sources fixes (unités de production d'acide nitrique). Dans un premier temps, les catalyseurs utilisés étaient à base de vanadium. Cependant ce vanadium présente de nombreux inconvénients pour l'application automobile comme sa toxicité et sa volatilité à haute température, le rendant incompatible pour cette application en présence d'un FAP qui génère des exothermes lors de la régénération. De nouveaux matériaux ont donc été développés tels que les oxydes de manganèse [34], des cérines-zircone [19]. Les zéolithes échangées (cf I.3) sont les matériaux les plus utilisés afin de remplacer le vanadium.

Afin de réaliser la SCR à l'ammoniac dans les véhicules, l'ammoniac est obtenu par décomposition de l'urée à 180 °C. La réaction de production d'ammoniac par la décomposition de l'urée est la suivante :



Commercialement, le nom de la solution contenant le précurseur d'urée est l'Adblue : c'est une solution aqueuse concentrée à 32,5 % en urée. L'utilisation de cette solution a pour conséquence

l'ajout d'un nouveau réservoir. De plus, l'urée à tendance à polymériser et à recristalliser à basse température. Une autre possibilité est le stockage d'ammoniac pur adsorbé dans des sels de chlorure de strontium solide. L'ammoniac est ensuite relargué par un ajout contrôlé d'eau dans l'enceinte contenant l'ammoniac adsorbé, l'eau remplaçant l'ammoniac [35].

Différentes réactions, présentées dans le Tableau I-3, sont mises en jeu lors de la réduction des oxydes d'azotes par NH₃. Elles dépendent en particulier du rapport NO₂/NO_x en entrée du catalyseur SCR.

Tableau I-3 : Réactions de NH₃-SCR.

	Réaction	Condition
<u>Standard-SCR</u>	$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ (Eq. I-17)	NO est majoritaire
<u>Fast-SCR</u>	$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$ (Eq. I-18)	NO et NO ₂ sont en quantités équimolaires
<u>NO₂-SCR</u>	$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$ (Eq. I-19) $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$ (Eq. I-20)	NO ₂ est majoritaire
<u>Slow-SCR</u>	$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$ (Eq. I-21)	En l'absence d'oxygène : négligeable dans le cas de la dépollution des moteurs Diesel

Le schéma de la Figure I-6 présente les différents mécanismes de réduction des NO_x. L'étape limitante pour la standard-SCR est l'oxydation de NO [36] :

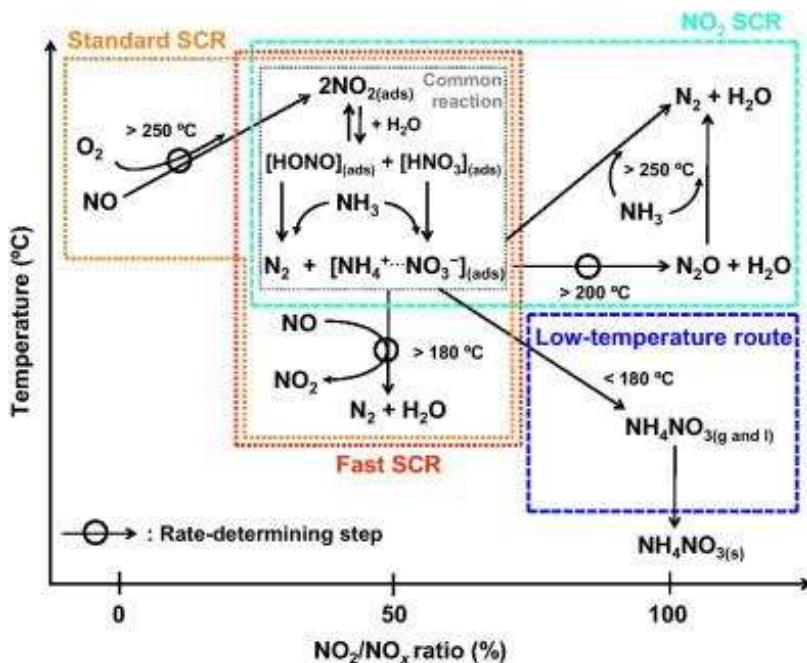


Figure I-6 : Schématisation des mécanismes de SCR sur une zéolithe [37].

Comme son nom l'indique, la réaction de fast-SCR, avec un rapport NO₂/NO_x = 0,5, permet d'avoir la meilleure efficacité en réduction des NO_x, comme illustré en Figure I-7. La réaction NO₂-SCR est, quant à elle, plus lente que la réaction de standard-SCR [38] [39]. Ceci démontre l'intérêt du catalyseur d'oxydation (DOC) qui peut permettre de se rapprocher du rapport idéal de NO₂/NO_x afin d'obtenir la meilleure activité catalytique.

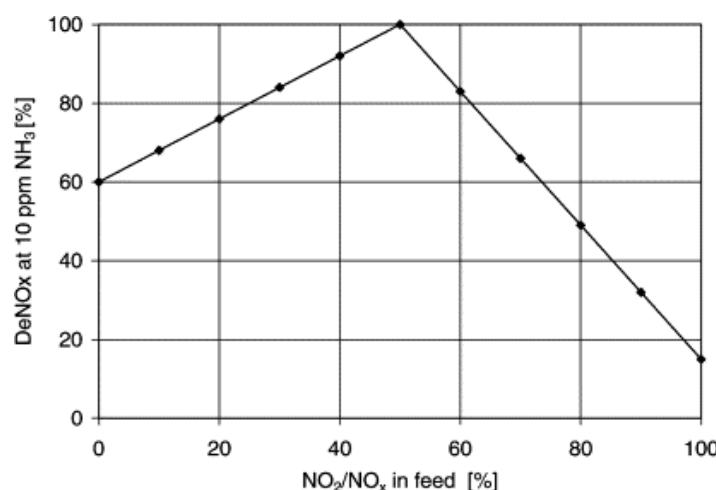


Figure I-7 : Influence du rapport NO₂/NO_x avant réaction sur un monolithe contenant 3 % V₂O₅ et 9 % WO₃ sur TiO₂ [38].

Un deuxième paramètre peut influencer la conversion des NO_x : le rapport NH₃/NO_x comme illustré en Figure I-8. Pour des températures supérieures à 300 °C, l'augmentation du rapport NH₃/NO_x est bénéfique pour la conversion des NO_x. Au contraire, pour des températures inférieures, une concentration trop élevée en ammoniac a un effet inhibiteur sur la conversion. Une des hypothèses

pour expliquer ce phénomène est qu'à ces températures, une adsorption compétitive entre NO et NH₃ sur les mêmes sites aurait lieu [40], [41].

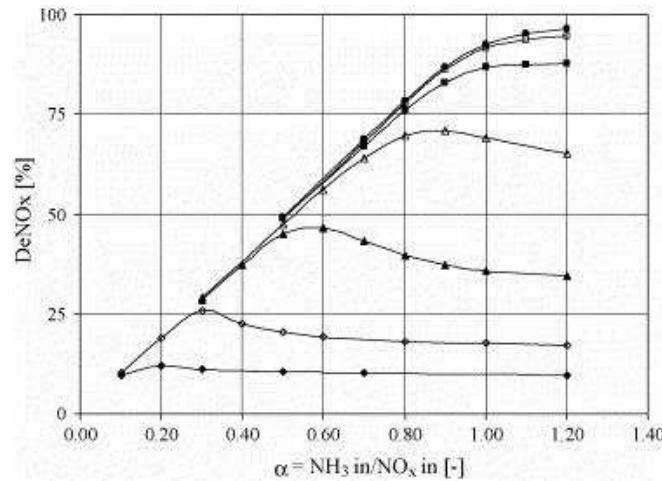


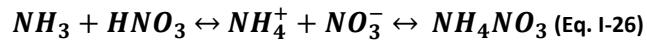
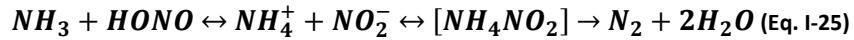
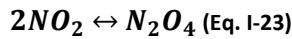
Figure I-8 : Conversion DéNOx en standard-SCR en fonction du rapport DéNOx α pour un monolithe Fe-ZSM5 à (\blacklozenge) 200 °C, (\lozenge) 250 °C, (\blacktriangleup) 300 °C, (\blacktriangledown) 350 °C, (\blacksquare) 400 °C, (\square) 450 °C et (\bullet) 500 °C [40].

Mécanisme NH₃-SCR :

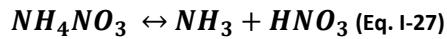
La formation de nitrates d'ammonium (Eq. I-22) est reportée comme étant un intermédiaire de la réaction de fast-SCR.



Dont le mécanisme de formation plus détaillé est :



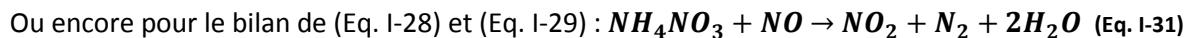
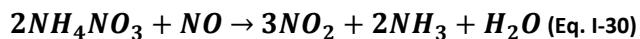
Après décomposition, ce nitrate d'ammonium peut réagir avec NO selon les réactions suivantes [42] :



Ou



Ce qui donne au bilan de (Eq. I-27) et de (Eq. I-28) :



L'équation bilan de (Eq. I-22) et (Eq.I.31) donne la stœchiométrie de la fast-SCR.

Lorsque NO seul est présent en phase gazeuse après formation de NH_4NO_3 la réaction suivante est observée : $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Eq. I-32) dont le mécanisme correspondant est détaillé en Figure I-9 :

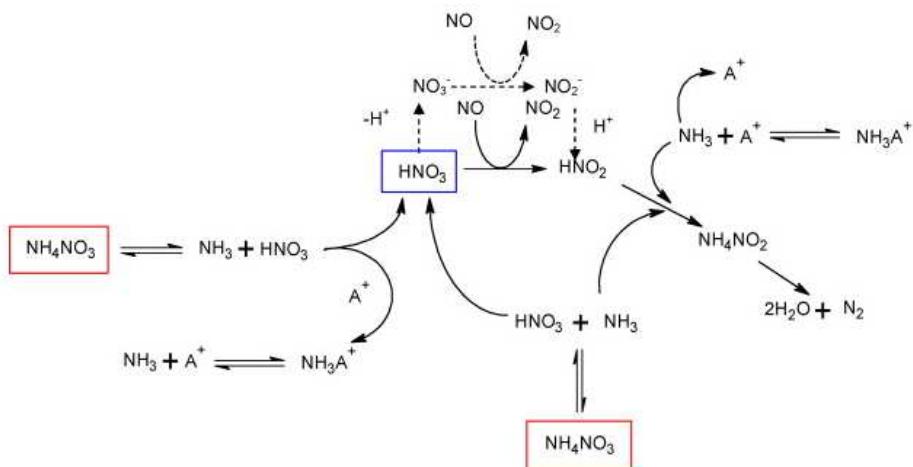
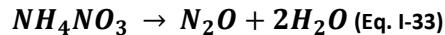


Figure I-9 : Réaction de NH_4NO_3 avec NO [43].

En plus des réactions de NH_3 -SCR, des réactions non désirées peuvent avoir lieu :

- Le nitrate d'ammonium peut mener à la formation de N_2O lors de sa décomposition thermique à des températures supérieures à 200°C [44].



- L'ammoniac peut être oxydé par l'oxygène, ce qui consomme le réducteur [45] :



Les zéolithes échangées par des métaux de transition sont de bons catalyseurs pour la NH₃-SCR. La partie suivante présente les zéolithes et leurs applications, les paramètres influençant la stabilité hydrothermale (I.3.a) ainsi que les sites actifs du mécanisme de NH₃-SCR pour les zéolithes (I.3.b).

I.3. Zéolithes pour l'application en NH₃-SCR

Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux poreux sont classés en trois grandes familles [46] :

- Les solides macroporeux dont les pores sont supérieurs à 50 nm ;
- Les solides mésoporeux dont des pores compris entre 2 et 50 nm ;
- Les solides microporeux dont les pores n'excèdent pas 2 nm.

Les zéolithes appartiennent à la famille des matériaux microporeux. Les zéolithes (vient du grec « zeo-lithos » soit eau qui bout) ont été découvertes en 1756 en Suède par A.F Cronstedt. A l'heure actuelle, plus de 60 zéolithes naturelles ont été découvertes.

De par leurs propriétés, les zéolithes ont de nombreuses applications :

- En catalyse : pour la pétrochimie, le raffinage ;
- Pour l'adsorption et la séparation : séparation de gaz, adsorption de liquides ;
- Pour l'échange d'ions : application dans les lessives afin de remplacer les phosphates nocifs pour l'environnement.

Les zéolithes se composent d'un squelette aluminosilicaté parfaitement cristallisé avec un rapport Si/Al allant de 1 à l'infini (règle de Lowenstein). La charpente de ces zéolithes est constituée de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés entre eux par les atomes d'oxygène, ce qui forme de larges réseaux constitués de canaux et de cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å. Selon la taille des ouvertures de pores les zéolithes sont classées comme zéolithes à petits pores (3 – 4,5 Å), pores intermédiaires (4,5 – 6 Å) ou à grands pores (6 – 8 Å). Le silicium et l'aluminium étant respectivement tétravalents et trivalents, le remplacement d'un tétraèdre SiO_4 par un AlO_4^- crée au sein de la zéolithe un défaut de charge. Pour compenser ce défaut de charge, des cations, tels que des protons, sont nécessaires au sein de la structure zéolitique.

L'acidité protonique des zéolithes provient des hydroxyles pontés Al - (OH) – Si. Le nombre maximal de sites acides de Brønsted est égal au nombre d'aluminium de charpente. Le nombre maximal théorique de sites protoniques est donc de 8,3 mmol.g⁻¹ pour un rapport Si/Al de 1. La force acide des zéolithes dépend de nombreux paramètres :

- L'angle des liaisons TOT : plus l'angle est grand, plus les sites sont forts ;
- La proximité des sites : si la proximité diminue, la force augmente. La force acide est maximale quand il n'y a pas de groupes Al-O-Si-O-Al ;
- Le taux d'échange protonique : la force acide augmente avec le taux d'échange protonique.

Lors d'un traitement hydrothermal, la zéolithe peut se désaluminer ce qui engendre la création de sites acides de Lewis [47][48][49]. Les deux types d'acidités sont représentés dans le schéma ci-dessous :

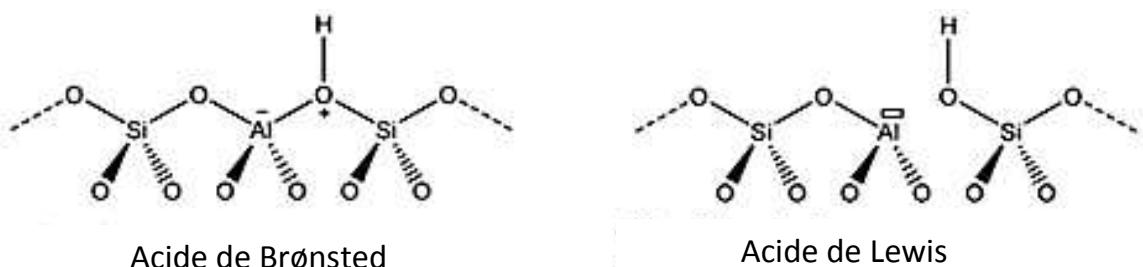


Figure I-10 : Acidité de Lewis et de Brønsted sur une zéolithe.

Différents paramètres sont à prendre en compte pour la stabilité hydrothermale. Ces paramètres sont détaillés dans la partie suivante en se focalisant sur la stabilité hydrothermale des zéolithes pour l'application en NH₃-SCR.

I.3.a. Stabilité hydrothermale des zéolithes

Différents paramètres interviennent dans la stabilité hydrothermale des zéolithes :

- Le mode de synthèse de la zéolithe avec par exemple la source d'aluminium [50] ;
- Le rapport Si/Al : un rapport Si/Al élevé augmente la stabilité hydrothermale. Par exemple, il a été montré, pour une H-ZSM-5, que la vitesse de désalumination augmente avec le nombre d'aluminium dans la structure. Ainsi, plus il y a d'aluminium, moins la zéolithe est stable [51] ;
- La teneur et la nature du cation échangé [52]. Il est préférable d'éviter d'échanger les zéolithes avec des métaux qui forment des espèces chimiques stables avec l'aluminium. Ainsi, la stabilité hydrothermale plus faible des zéolithes échangées au cuivre par rapport à celles échangées au fer est attribuée au fait que les alumates de cuivre se forment plus facilement que les alumates de fer [53]. De plus, lors du traitement hydrothermal, la mobilité du cuivre ou du fer est favorisée, ces ions sortent de la position d'échange et il y a une agrégation du fer ou du cuivre ;
- Dans le cadre de la dépollution automobile, il a été remarqué que la stabilité hydrotermale des zéolithes est favorisée après enduction sur des monolithes, probablement à cause de la présence des liants [54] ;
- Le type de zéolithe [55].

Les études de SCR sur zéolithe ont initialement majoritairement concerné des zéolithes contenant de larges pores comme la ZSM-5 (MFI) ou la beta (BEA). Or ces zéolithes ont une stabilité hydrothermale

limitée [56] en lien avec une désalumination rapide conduisant à une perte de l'acidité de Brønsted, de la surface spécifique, et de la cristallinité [57]. Pour pallier au problème de stabilité hydrothermale, des zéolithes avec des pores de petites tailles ont été développées. La stabilité hydrothermale des zéolithes est améliorée [58][59][60]. Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer cette stabilité accrue :

- La sortie du réseau de Al(OH)_3 est plus difficile car son diamètre est d'environ 0,50 nm, ce qui est supérieur à la taille des pores. Il y a donc moins de création de défauts structuraux ;
- L'interaction destructive entre Cu/ Al_2O_3 n'est plus possible grâce aux petits pores.

De nombreuses zéolithes avec de petits pores ont été testées (SAPO-18 [61], SAPO-34 [62][63], SSZ-13 [63][64][65], SSZ-16 [60], SSZ-39 [66]). Actuellement les zéolithes SAPO-34 et SSZ-13 sont particulièrement mises en avant. De plus, ces zéolithes à petits pores sont moins affectées par les hydrocarbures à chaînes longues qui sont susceptibles de diminuer l'activité en SCR, leur introduction dans la zéolithe étant impossible à cause de leur encombrement. Par ailleurs, ces zéolithes forment moins de N_2O , qui est un gaz à effet de serre [64]. D'autres recherches ont porté sur l'ajout d'additifs tels que le lanthane, le cobalt, le nickel, le palladium, le gallium, le céryum afin de stabiliser les zéolithes. Le lanthane et le céryum sont les meilleurs éléments afin d'éviter la désalumination des zéolithes. Cependant, l'ajout de lanthane dans une zéolithe échangée au cuivre ne permet pas le maintien de l'activité catalytique, le lanthane ne permettant pas de stabiliser les sites actifs liés au cuivre [67], [68].

Les sites actifs pour les zéolithes sont : le métal de transition qui apporte les propriétés RedOx, et l'acidité de la zéolithe afin d'adsorber et d'activer l'ammoniac. La spécificité des sites actifs des zéolithes pour le mécanisme de $\text{NH}_3\text{-SCR}$ est détaillée dans la partie suivante.

I.3.b. Sites actifs des zéolithes pour la $\text{NH}_3\text{-SCR}$

I.3.b.i. Métal de transition

Pour la réduction des NO_x par l'ammoniac, les zéolithes ont été échangées par des métaux de transition tels que fer [42], le cuivre [62], le céryum [69], le chrome [70], l'argent [55], le lanthane, le zinc et le magnésium [71]. Les zéolithes échangées par des métaux nobles (Pt, Pd, Rh) ne sont pas de bonnes candidates pour la SCR. En effet, l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène est alors favorisée même à basse température ($T < 300^\circ\text{C}$) [72]. Les zéolithes les plus étudiées sont celles échangées au cuivre ou au fer. Les zéolithes échangées au cuivre ont une meilleure conversion des NO_x à basse température ($T < 350^\circ\text{C}$) et celles échangées au fer ont une meilleure conversion des NO_x à plus haute température ($T > 350^\circ\text{C}$). Les zéolithes échangées au cuivre adsorbent plus d'ammoniac et ce

de façon plus forte, elles sont aussi moins sensibles au rapport NO_2/NO_x [73]. Cependant, les zéolithes échangées au cuivre produisent aussi plus de N_2O [74].

- Cuivre

Pour les zéolithes échangées au cuivre, l'augmentation de la teneur en cuivre pour un même rapport Si/Al entraîne l'augmentation de l'activité catalytique en $\text{NH}_3\text{-SCR}$ à basse température, mais défavorise l'activité à haute température [75]. Cette augmentation de la teneur en cuivre, avec notamment la formation de CuO , favorise l'oxydation de NO en NO_2 , et donc la fast-SCR. Cependant, la formation de CuO favorise aussi l'oxydation de NH_3 par O_2 ce qui explique la baisse d'activité à haute température [76]. La formation de N_2O est aussi plus élevée, donc la sélectivité en N_2 diminue. La capacité de stockage de NH_3 augmente également avec la teneur en cuivre [77].

Selon certains auteurs, Cu^{II} permet l'activité catalytique à basse température. Pour d'autres, pour cette même gamme de température ($< 300^\circ\text{C}$), la mobilité du cuivre est très importante grâce à sa solvatation, ce qui permet des interactions Cu-Cu même pour de faibles teneurs en cuivre. Pour ces auteurs, le cuivre isolé ne permet pas l'oxydation de NO , tout du moins à basse température. Les dimères stables de cuivre seraient donc les sites actifs à basse température. Pour ces mêmes auteurs Cu^I isolé est le site actif à haute température [78]. Au contraire, d'autres auteurs ont proposé que Cu^I est le site actif [79], quelle que soit la température alors que pour Komatsu *et al.* [75], le site actif est $\text{Cu}^{II}\text{-O}^{II}\text{-Cu}^{II}$.

- Fer

Il existe différentes hypothèses sur les sites actifs du fer des matériaux zéolitiques Fe/zéolithe en $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Certains auteurs considèrent que le fer isolé participe à la catalyse [80], d'autres considèrent que le fer-oxo ($\text{L-Fe}^{n+2}\text{O}$) [81] est le site actif. Pour Schwidder *et al.* [82], les deux types de sites interviennent : le fer monomérique serait actif en SCR à basse température et les fers dimériques Fe-O-Fe ou de grande nucléarité seraient actifs à des températures supérieures à 300°C . Ces même clusters seraient aussi responsables de l'oxydation de NH_3 par l'oxygène [83]. Par ailleurs, il a été montré que les particules de Fe_2O_3 favorisent l'oxydation de NO en NO_2 [84].

1.3.b.ii. Influence de l'acidité

L'importance de l'acidité des zéolithes ne fait pas consensus dans la littérature. Metkar *et al.* [45] montrent que l'ammoniac s'adsorbe sur les sites de Brønsted sous la forme NH_4^+ , avant de réagir avec les oxydes d'azote. De plus, pour un même type de zéolithe, la diminution du rapport Si/Al, et donc l'augmentation du nombre de sites acides, permet une augmentation de l'activité catalytique [41]. Au contraire, d'autres études montrent que l'acidité n'est pas prédominante pour l'activité

catalytique [85][86][87]. Par exemple, Schwidder *et al.* [85] ont montré que pour une même zéolithe, avec la même teneur en fer, mais des acidités différentes, les conversions des NO_x sont très proches. Par contre, selon les mêmes auteurs, l'acidité favorise la réaction de catalyse HC-SCR [85]. Dans tous les cas, la présence de site d'échange initialement présents dans la zéolithe est important afin de bien disperser le métal de transition [86].

I.3.b.iii. Bilan

Les zéolithes échangées ont une activité catalytique élevée pour la réduction des oxydes d'azote. Cependant la détermination des sites actifs dans les zéolithes n'est pas totalement élucidée. Schématiquement, une proposition de cycle catalytique sur une zéolithe échangée au cuivre est illustrée en Figure I-11.

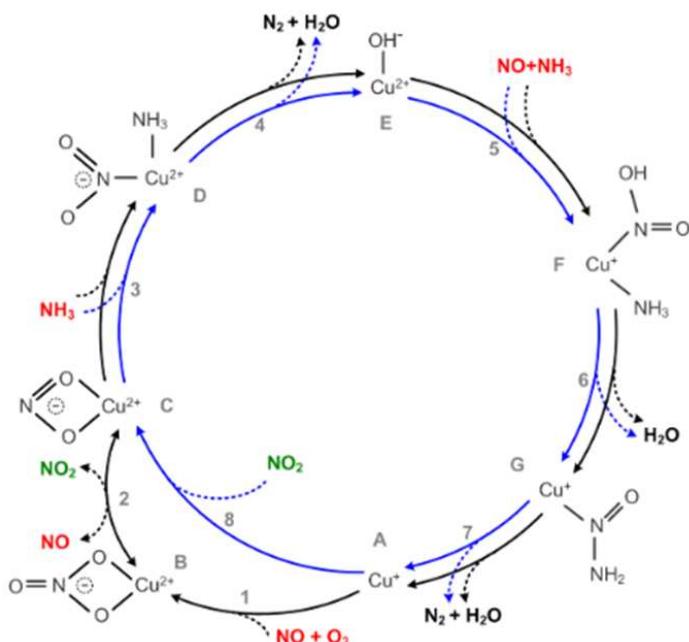
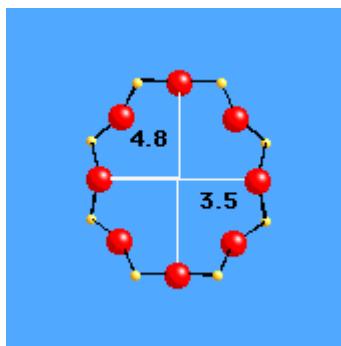


Figure I-11 : Cycle catalytique sur une zéolithe échangée au cuivre [88]. Cercle bleu : fast-SCR. Cercle noir : activation de NO pour la standard-SCR.

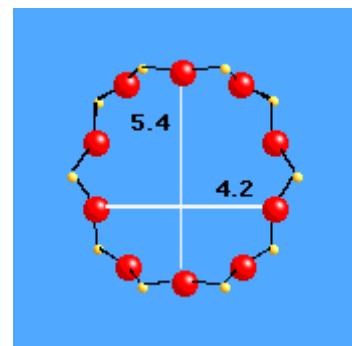
I.3.c. Ferrierite

La zéolithe utilisée lors ce travail de thèse est une Ferrierite. Cette zéolithe a été nommée par Graham en 1918 en l'honneur de Walter F. Ferrier qui a trouvé en premier ce minéral au bord du lac Kamloops au Canada [89]. Cette zéolithe est, par exemple, utilisée pour l'isomérisation squelettale du butène (utilisation qui a été brevetée par Shell en 1992) ou pour la NH₃-SCR lorsqu'elle est échangée au fer [90].

Cette zéolithe contient différents types de canaux : 5, 6, 8, 10. Les canaux 8 et 10 sont perpendiculaires, les canaux 10 étant suivant l'axe [001] et les 8 selon l'axe [010]. Les dimensions des canaux sont présentées en Figure I-12.



Canaux 8



Canaux 10

Figure I-12 : Canaux de la Ferrierite [91].

Les canaux de dimension 5 et 6 sont situés entre les canaux 10. Sa structure à petits canaux permet donc sa stabilité hydrothermale et un impact moins important des hydrocarbures à longues chaînes. Ce travail de thèse consiste à étudier l'impact du biodiesel sur une Ferrierite échangée au cuivre.

I.4. Utilisation du biodiesel

L'idée même de l'utilisation du biodiesel vient de Rudolf Diesel, le créateur du moteur (cf. I.1.a.ii), dans les années 1890, un de ces prototypes ayant été testé avec de l'huile de lin [92]. Il est à noter que le terme « bio » provient du fait que ces carburants proviennent de la biomasse, par opposition aux carburants fossiles. A l'heure actuelle, afin de réduire le taux de gaz à effet de serre dans les gaz d'échappement des véhicules à motorisation thermique, et plus particulièrement le taux de dioxyde de carbone, les États européens imposent le développement de l'utilisation de biocarburants (directive européenne 2003/30/CE). En France, depuis 2008, le gazole distribué contient 7 % de biodiesel. Il existe actuellement trois générations de biocarburants [93] :

- La première génération utilise des matières premières qui sont aussi utilisées dans l'alimentation, telles que les huiles de colza, soja pour le biodiesel ;
- La deuxième génération utilise les matières cellulosiques et n'est donc pas en concurrence directe avec l'alimentation humaine ;
- La troisième génération utilise les micro-organismes comme les micro-algues.

L'utilisation de biocarburants répond à deux enjeux majeurs : diminuer la dépendance aux énergies fossiles et diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Cependant, l'utilisation de biodiesel n'est pas exempte d'inconvénients : concurrence avec les produits agricoles pour la première génération, ou épuisement des sols. De plus, le biodiesel n'a pas tout à fait les mêmes propriétés que son homologue fossile ce qui impacte notamment les émissions à l'échappement.

1.4.a. L'effet du biodiesel sur les émissions

Le biodiesel a un impact sur les émissions des différents polluants présents dans les gaz d'échappement. L'utilisation du biodiesel induit globalement une réduction de l'émission d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone et de particules fines. Malheureusement, l'utilisation de des biodiesels entraîne l'augmentation de la production des NO_x [94][95].

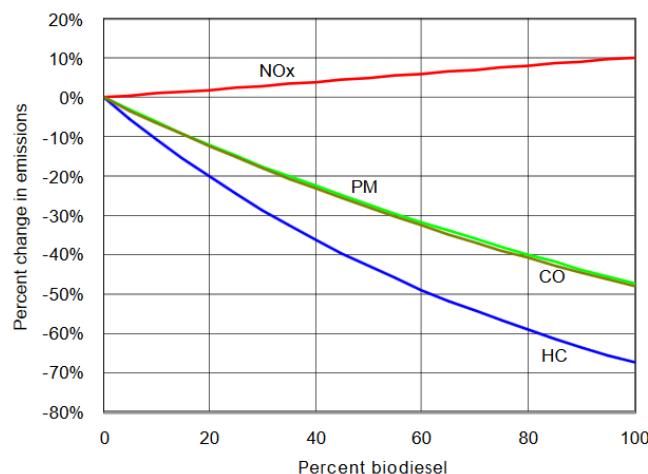


Figure I-13 : Changement des émissions de NO_x, hydrocarbures imbrûlés et particules en fonction de la teneur en biodiesel [96].

En ce qui concerne l'augmentation de production de NO_x, celle-ci provient probablement des différences majeures entre le Diesel et le biodiesel, qui sont :

- Une augmentation de la teneur en oxygène pour le biodiesel ;
- Un degré d'instauration des hydrocarbures plus élevé dans le biodiesel.

D'autres éléments dus au moteur entrent aussi en compte comme par exemple un temps d'injection plus long pour le biodiesel. Ce temps d'injection plus long provoque un accroissement de la température et de la pression, facteurs qui accroissent l'émission des NO_x [95].

Outre des différences de combustion, le biodiesel contient également des impuretés minérales dont les teneurs sont réglementées par la norme européenne EN 14214 :

- Sodium et potassium qui doivent être contenus à des teneurs inférieures à 5 ppm pour le biodiesel pur ;
- Le phosphore qui est originaire des phospholipides, dont la teneur maximale est fixée à 4 ppm.

Ces impuretés peuvent avoir un impact sur toute la ligne de dépollution et conduire à une désactivation des catalyseurs.

Par ailleurs, un certain nombre d'éléments inorganiques peuvent aussi provenir des lubrifiants (Ca, P, Zn...).

I.4.b. La désactivation des catalyseurs

De nombreuses causes de désactivations sont possibles pour les catalyseurs, dont les catalyseurs de DéNO_x, telles que [97][98] :

- La dégradation thermique qui mène à la diminution de la surface spécifique du support ou un frittage de la phase active ;
- L'empoisonnement des catalyseurs : adsorption forte sur les sites actifs d'éléments extérieurs. Cet empoisonnement peut-être sélectif ou non ;
- Le dépôt carboné (« coke ») particulièrement sur les zéolithes. La combustion du coke est très exothermique et peut aussi mener à la désalumination des zéolithes.

Ces différentes voies de désactivation des catalyseurs peuvent s'appliquer aux catalyseurs de dépollution Diesel. Dans le cas du biodiesel, la présence de minéraux (Na, K, P) peut entraîner l'empoisonnement des catalyseurs. Pour les catalyseurs SCR, à base d'oxyde de vanadium, les métaux alcalins basiques interagiraient avec le groupement acide V-OH, diminuant ainsi l'acidité du matériau et bloquant de ce fait l'adsorption de NH₃, essentielle lors de la catalyse DéNO_x [99]. Plus le métal alcalin est basique et plus la désactivation de l'oxyde est importante. La désactivation est donc plus forte par la potassium que par le sodium pour des teneurs massiques de minéraux comprises entre 0,1 et 2 %_{wt} sur le même catalyseur [100]. L'empoisonnement par le phosphore apparaît être moins sévère que celui observé avec les alcalins pour la même quantité molaire [101],[102]. L'impact des minéraux pour l'application SCR avec des zéolithes est cependant moins connu [103].

Dans la suite de cette section, l'impact des minéraux sur les zéolithes non échangées (I.4.c), ou présents avant l'ajout de métal (I.4.d) est présenté. L'état de l'art concernant l'impact des minéraux (P, K, Na) sur des catalyseurs métal/zéolithe pour l'application SCR est présenté en partie I.4.e.

I.4.c. Impact de la présence de minéraux sur les zéolithes non-échangeables

Différentes études ont été menées vis-à-vis de l'empoisonnement des zéolithes par le sodium ou phosphore dans le cadre de l'utilisation de la pétrochimie, comme pour le craquage catalytique.

L'empoisonnement par le sodium n'affecte pas la structure zéolitique. Cependant, le volume microporeux diminue. Ce phénomène est attribuable au fait que le sodium prend plus que place que l'hydrogène dans la structure. La surface extérieure de la zéolithe reste constante. L'acidité de Lewis est moins affectée que l'acidité de Brønsted [104], avec un atome de sodium empoisonnant cinq atomes d'aluminium.

Pour le cas du phosphore, son ajout dans la zéolithe diminue l'acidité et le phosphore forme des aluminophosphates [105] [106].

I.4.d. Impact du contre-ion présent dans la zéolithe avant échange par du cuivre ou fer

Différentes études ont été menées afin d'étudier l'influence de la présence du contre-ion présent dans la structure de la zéolithe avant échange du cuivre/fer et son influence sur l'activité catalytique en SCR après échange. Pour G.Delahay *et al.* [107], les catalyseurs Cu-FAU sont moins actifs quand la zéolithe est initialement sodée. Pour J.Sullivan *et al.* [108], sur une zéolithe Fe-ZSM-5, les conclusions sont similaires lors de la réaction de standard-SCR avec NH₃. Cependant, des tests réalisés avec de l'urée ont montré que les catalyseurs possédant initialement du sodium perdent en activité catalytique, mais de manière beaucoup plus faible que les catalyseurs échangés initialement avec NH₄⁺. La caractérisation des sites acides a montré que les zéolithes non sodées initialement ont une plus grande acidité de Brønsted (en nombre et en force). Selon J.Sullivan *et al.*, l'acidité forte de Brønsted favorise une interaction entre HNCO et NH₃ menant à la mélamine, créant ainsi une couche de désactivation ce qui conduit par conséquent à une baisse plus forte de l'activité que pour les catalyseurs sodés.

Au contraire, pour A.Sultana *et al.* [109] la présence de sodium résiduel après échange au cuivre d'une zéolithe ZSM-5 permet une meilleure activité à basse température en NH₃-SCR. Les raisons évoquées sont une plus grande capacité de stockage des NO_x ainsi que la promotion des espèces Cu⁺ par le sodium.

I.4.e. Impact de la présence de minéraux sur les zéolithes échangées au cuivre ou au fer

I.4.e.i. Impact du phosphore

Différentes études ont été menées afin d'étudier l'impact du phosphore sur des zéolithes échangées au cuivre ou au fer. Pour une zéolithe Fe-BEA exposée à 350 °C pendant différentes durées (14, 24, 48 heures) à des vapeurs d'acide phosphorique de différentes concentrations (10 à 50 ppm), il s'est avéré que la désactivation a été plus significative en augmentant la durée d'exposition qu'en augmentant la teneur en acide phosphorique dans le flux gazeux pour un même temps d'exposition. Après un temps d'exposition court, l'espèce P₂O₅ se formerait majoritairement, alors qu'un temps d'exposition plus long conduirait à PO₃³⁻. Ce métaphosphate PO₃³⁻ remplacerait les groupes hydroxyles des sites actifs du fer [110] menant à la perte d'activité à basse température. L'activité à haute température est moins affectée. De plus, les propriétés d'oxydation du matériau sont aussi impactées : l'oxydation de NO et NH₃ diminue [110]. Le même protocole a été réalisé sur une zéolithe de type Cu-BEA [111]. Après ajout de phosphore, la surface spécifique et le volume poreux

diminuent ainsi que la réductibilité du cuivre, ce qui a été confirmé à la fois par XPS et réduction en température programmée par le dihydrogène.

D'autres tests réalisés par imprégnation de phosphore par $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (jusqu'à 1,6 mmol.g⁻¹) montrent aussi une désactivation du catalyseur par le phosphore. Les auteurs ont proposé une interaction entre le phosphore et le fer [112]. Dans le cas d'une zéolithe SSZ-13 échangée au cuivre, l'ajout de phosphore par imprégnation jusqu'à 1,35 mmol.g⁻¹ entraîne une diminution de la surface spécifique, mais la structure de la zéolithe n'est pas affectée. Par RMN, les auteurs ont identifié des polyphosphates condensés, de l'acide phosphorique, mais pas de formation de AlPO_4 . De plus, ils observent par UV-vis et XANES la formation de CuO au détriment de Cu^{2+} [113]. Une autre étude portant sur Cu-SSZ-13 a montré par ailleurs, comme pour Fe-BEA, une baisse de l'oxydation de l'ammoniac [114].

I.4.e.ii. Impact du potassium

Une zéolithe Fe-BEA a été exposée à 350 °C durant différentes durées (14, 24 et 48 heures) à des vapeurs de nitrate de potassium de concentration 50 et 100 ppm [115]. Les auteurs concluent que l'ajout de potassium engendre :

- Une diminution de l'adsorption de NH_3 due à l'empoisonnement des acides de Brønsted par le potassium ;
- Une augmentation de l'adsorption des NO_x , car le potassium crée de nouveaux sites de stockage [116][117][118], mais diminue l'acidité de Brønsted ;
- Une augmentation de l'oxydation de NO en NO_2 ;
- Une perte des groupements « fer » monomériques et dimériques au profit de clusters de fer Fe_xO_y inactifs en SCR, menant à la perte d'activité catalytique.

Dans le cas d'une zéolithe SAPO-34 échangée au cuivre, après imprégnation du potassium par KNO_3 à humidité naissante jusqu'à 2,5%_{wt}, les effets observés sont similaires [119] :

- Diminution de la surface spécifique et du volume poreux ;
- Diminution de l'acidité totale et de la force de l'acidité ;
- Augmentation du nombre de clusters de cuivre Cu_xO_y au détriment des particules de cuivre isolées ;
- Pour un ajout de 0,5 %_{wt} de potassium l'activité catalytique en standard-SCR n'est pas affectée. Avec des teneurs supérieures en potassium, l'activité est dans un premier temps affectée à basse température (< 300 °C), puis sur toute la gamme de température. Parallèlement, la sélectivité en N_2O augmente.

Pour ces auteurs, la perte d'activité catalytique s'explique à la fois par la diminution de l'acidité mais aussi par la formation de cluster de CuO.

I.4.e.iii. Impact du sodium

Les tests réalisés pour étudier l'empoisonnement des catalyseurs SCR vis-à-vis du sodium ont surtout été réalisés en ajoutant du sodium dans du Diesel. Les gaz d'échappements sont ensuite traités par toute la ligne d'échappement. Selon la place du catalyseur de SCR (avant ou après le FAP), la quantité de sodium présente sur le catalyseur change. Si le SCR est placé après le filtre à particules, son activité est plus faiblement impactée, car le sodium est retenu en partie par le filtre à particules [120][121]. La surface spécifique du catalyseur diminue en fonction de la teneur en sodium tout comme les températures de réduction du cuivre. L'oxydation de NO en NO₂ augmente avec la présence de sodium. A l'instar du potassium, le sodium peut aussi stocker des NO_x [109][122][123].

I.4.e.iv. Comparaison potassium et sodium

Kern et al. [112] comparent, dans les mêmes conditions expérimentales, l'empoisonnement d'une Fe-MFI par le sodium et le potassium, soit par imprégnation, soit en utilisant un aérosol. Leurs résultats indiquent une désactivation plus forte par le potassium que par le sodium pour des concentrations molaires en K et Na allant de 0 à 0,5 mmol/g_{catalyseur}.

I.4.e.v. Solutions actuelles

Certaines recherches ont également porté sur la durabilité et la régénération des matériaux catalytiques empoisonnés par des minéraux. Dans le cas des zéolithes échangées au fer, il est suggéré qu'un traitement réducteur sous flux de H₂ permettrait de régénérer en partie l'activité grâce à la redispersion des petits clusters de fer en espèces de plus petite taille, comme illustré en Figure I-14 [124], avec la formation de liaisons fortes avec la structure de la zéolithe. Ces liaisons ne se briseraient pas lors de la ré-oxydation si la réduction a été réalisée à haute température (600 °C) [125]. Ce prétraitement réducteur permet surtout une meilleure activité à basse température (< 300°C), et l'effet est plus prononcé pour les zéolithes qui ont une charge d'environ 2 % de fer. Il n'y a pas de nouveaux sites acides créés mais une diminution globale de l'acidité, et plus particulièrement celle de Brønsted, est observée. L'acidité de Lewis, quant à elle, augmente légèrement. De plus, après un traitement hydrothermal suivi d'un traitement sous H₂, une petite proportion de l'activité catalytique est récupérée [126].

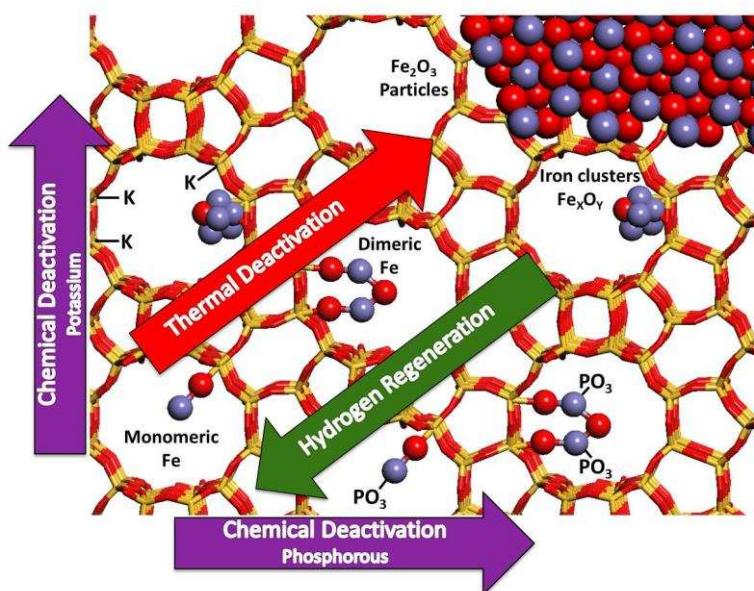


Figure I-14 : Mécanisme possible de régénération des zéolithes [124].

Pour les catalyseurs trois voies, la régénération de catalyseurs désactivés après roulage (contenant du nickel, du plomb, du phosphore, du cuivre, du souffre, du calcium et du fer) peut être réalisée par lavage à l'acide citrique ou oxalique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [127], [128]. Dans la cadre de l'étude de S. Christou *et al.* [128], le catalyseur usé contenait 15,4 g de phosphore par kilogramme de catalyseur. Après un lavage à 50°C durant une heure, environ 80 % du phosphore est enlevé par l'acide oxalique, et environ 45 % du phosphore est enlevé par lavage à l'acide citrique. La meilleure efficacité du traitement par l'acide oxalique est expliquée par le fait que cet acide est plus fort que l'acide citrique (pKa respectivement de 1,20 et 3,06) et est donc plus efficace pour dissoudre les phosphates et phosphites. Lors de ces lavages, le cuivre est aussi enlevé (environ 90 % pour le lavage à l'acide oxalique, et 55 % pour le lavage par l'acide citrique). Il semble donc difficile de transposer cette méthode de lavage aux catalyseurs de type zéolithe échangée au cuivre. De plus, le pH acide des solutions peut mener à une désalumination des zéolithes.

I.5. Conclusion

Du fait de la nocivité des gaz d'échappement pour l'homme et l'environnement, les normes européennes sont de plus en plus strictes avec, par exemple, une diminution de 80 % des rejets NO_x entre Euro V et Euro VI pour une durabilité exigée de 7 ans ou 700 000 km. La chaîne de dépollution est par conséquent complexe et coûteuse.

Parallèlement à cela, afin de réduire l'impact des véhicules thermiques sur l'émission des gaz à effet de serre, tel que le CO₂, les États européens imposent le développement de l'utilisation de biocarburants (directive européenne 2003/30/CE). Ces biocarburants contiennent des éléments inorganiques en quantité réglementée tels que phosphore, potassium et sodium. La question se pose alors de savoir l'impact que peuvent avoir les minéraux présents dans le biodiesel sur la chaîne globale de post-traitement des gaz d'échappement et plus particulièrement sur le catalyseur de SCR. De plus, il a été vu en partie I.4.a, que l'utilisation de biodiesel favorise l'émission de NO_x.

Or, la réduction des oxydes d'azote est un mécanisme complexe mettant en jeu l'acidité et les propriétés d'oxydo-réduction des catalyseurs. De plus, au regard de l'application visée, les catalyseurs doivent avoir une bonne stabilité thermique.

L'objectif de la thèse est de comprendre le mécanisme de désactivation de zéolithes, de type Ferrierite, échangées au cuivre, par le sodium et le phosphore déposés séparément puis simultanément.

Références

- [1] Jean Trapy, « Moteur à allumage commandé », *Tech. Ing. Mécanique Mach. Hydrolyques Aérodynamiques Therm.*, oct. 2000.
- [2] « Edition 2014 - CCFA : Comité des Constructeurs Français d'Automobiles ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cdfa.fr/Edition-2014>. [Consulté le: 28-juill-2015].
- [3] « Les moteurs conventionnels ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Automobile-et-carburants/Les-moteurs-conventionnels>. [Consulté le: 28-juill-2015].
- [4] Alain Sassi, Emmanuel ROHART, et Gérard BELOT, « Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne Moteurs à allumage commandé », *Tech. Ing. Combust. Dans Mot. Therm. Environ.*, 2011.
- [5] « Particules : les polluants les plus néfastes pour la santé ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Particules-les-polluants-les-plus.html>. [Consulté le: 26-août-2015].
- [6] « SUMMARY RESULTS – IMPACTS - cba_baseline_results2000_2020.pdf »..
- [7] S. Vedal, « Ambient Particles and Health: Lines that Divide », *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 47, n° 5, p. 551-581, mai 1997.
- [8] N. Bonnard, M-T Brondeau, T. Clavel, D. Jargot, M. Falcy, et O. Schneider, « Fiche toxicologique. Monoxyde d'azote, Peroxyde d'azote ». Institut National de Recherche et de Sécurité, 2006.
- [9] Sylvie TISSOT, Annick PICHARD, et Chantal GILLET, « Seuils de Toxicité Aiguë Dioxyde d'Azote (NO_2) ». Ministère de l'Ecologie et du Développement durable Ministère de la Santé, de la Famille et des Personnes Handicapées, mai-2004.
- [10] « NOx - CITEPA », *Centre interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/aep-item/oxydes-d-azote>. [Consulté le: 30-janv-2015].
- [11] C. Morgan, « 40 Years of Cleaner Air: The Evolution of the Autocatalyst », *Johns. Matthey Technol. Rev.*, vol. 58, n° 4, p. 217-220, oct. 2014.
- [12] F. Marchetti, I. Nova, et E. Tronconi, « Experimental study of the interaction between soot combustion and NH₃-SCR reactivity over a Cu-Zeolite SDPF catalyst », *Catal. Today*.
- [13] Alain Sassi, Emmanuel Rohart, et Gérard Belot, « Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne Moteurs à allumage par compression », *Tech. Ing. Combust. Dans Mot. Therm. Environ.*, 2011.
- [14] Barry J. Cooper, Hyun J.Jung, et James E. Thoss, « TREATMENT OF DIESEL EXHAUST GASES », US 4,902,487.
- [15] G. Liu et P.-X. Gao, « A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, n° 4, p. 552, 2011.
- [16] I. Nova, L. Liotti, L. Castoldi, E. Tronconi, et P. Forzatti, « New insights in the NO_x reduction mechanism with H₂ over Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts under near-isothermal conditions », *J. Catal.*, vol. 239, n° 1, p. 244-254, avr. 2006.
- [17] L. Masdrag, X. Courtois, F. Can, et D. Duprez, « Effect of reducing agent (C₃H₆, CO, H₂) on the NO_x conversion and selectivity during representative lean/rich cycles over monometallic platinum-based NSR catalysts. Influence of the support formulation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, p. 12-23, mars 2014.
- [18] P. Koci *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, 2009.
- [19] 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.

- [20] D. Fino et V. Specchia, « Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement », *Powder Technol.*, vol. 180, n° 1–2, p. 64-73, janv. 2008.
- [21] Held, Koenig, Richter, et Puppe, « Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas », *SAE Paper*, vol. 99, p. 209-216, 1990.
- [22] Iwamoto, Yahirō, Tanda, Mizuno, Mine, et Kagawa, « Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. I, Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, p. 3727-3730, 1991.
- [23] M. D. Amiridis, K. L. Roberts, et C. J. Pereira, « The selective catalytic reduction of NO by propylene over Pt supported on dealuminated Y zeolite », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 14, n° 3–4, p. 203-209, déc. 1997.
- [24] Y. Li et J. N. Armor, « Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 1, n° 4, p. L31-L40, déc. 1992.
- [25] Kögel, M, Sandoval, V.H, Schwieger, W, Tissler, A, et Turek, T., « Simultaneous catalytic reduction of NO and N₂O using Fe-MFI prepared by solid-state ion exchange », *Catalysis Letters*, vol. 51, p. 23-25, 1998.
- [26] K. Masuda, K. Shinoda, T. Kato, et K. Tsujimura, « Activity enhancement of Ag/mordenite catalysts by addition of palladium for the removal of nitrogen oxides from diesel engine exhaust gas », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 15, n° 1–2, p. 29-35, janv. 1998.
- [27] Istvan Halasz et Alan Brenner, « Selectivity-determining role of C₃H₈/NO ratio in the reduction of nitric oxide by propane in presence of oxygen over ZSM5 zeolites », *Catalysis Letters*, vol. 51, p. 195-206, 1998.
- [28] Y. Traa, B. Burger, et J. Weitkamp, « Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 30, n° 1, p. 3-41, août 1999.
- [29] 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.
- [30] K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma, et T. Hattori, « Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by C₃H₆ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, n° 1–2, p. 163-170, sept. 1998.
- [31] J. Yan, M. C. Kung, W. M. H. Sachtler, et H. H. Kung, « Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst », *J. Catal.*, vol. 172, n° 1, p. 178-186, nov. 1997.
- [32] R. Burch et T. C. Watling, « Kinetics and Mechanism of the Reduction of NO by C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under Lean-Burn Conditions », *J. Catal.*, vol. 169, n° 1, p. 45-54, juill. 1997.
- [33] B. Azambre, L. Zenboury, P. Da Costa, S. Capela, S. Carpentier, et A. Westermann, « Palladium catalysts supported on sulfated ceria-zirconia for the selective catalytic reduction of NO_x by methane: Catalytic performances and nature of active Pd species », *Catal. Today*, vol. 176, n° 1, p. 242-249, nov. 2011.
- [34] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, et J. A. Moulijn, « Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 3, n° 2–3, p. 173-189, févr. 1994.
- [35] T. Johannessen, H. Schmidt, J. K. Norskov, et C. H. Christensen, « Method and device for storing and delivering ammonia from a solid ammonia storage medium », WO2008009455 A1, 24-janv-2008.
- [36] H. Y. Huang, R. Q. Long, et R. T. Yang, « Kinetics of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Fe-ZSM-5 catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 235, n° 1–2, p. 241-251, août 2002.
- [37] 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.
- [38] M. Koebel, G. Madia, et M. Elsener, « Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures », *Catal. Today*, vol. 73, n° 3–4, p. 239-247, avr. 2002.
- [39] 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.

- [40] O. Kröcher *et al.*, « Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, n° 3–4, p. 208-216, juill. 2006.
- [41] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, et R. J. Blint, « Selective catalytic reduction of NOx with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 64, n° 3–4, p. 180-188, mai 2006.
- [42] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, et M. Weibel, « The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ “fast” SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis », *J. Catal.*, vol. 256, n° 2, p. 312-322, juin 2008.
- [43] A. Savara, M.-J. Li, W. M. H. Sachtler, et E. Weitz, « Catalytic reduction of NH₄NO₃ by NO: Effects of solid acids and implications for low temperature DeNOx processes », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, n° 3–4, p. 251-257, juin 2008.
- [44] J. C. Oxley, S. M. Kaushik, et N. S. Gilson, « Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites », *Thermochim. Acta*, vol. 153, p. 269-286, nov. 1989.
- [45] P. S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, et M. P. Harold, « Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, n° 1–2, p. 110-126, avr. 2011.
- [46] K. S. W. Sing, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, janv. 1985.
- [47] Dominique PLEE, « Zeolites ». Techniques de l'ingénieur, 10-sept-2003.
- [48] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis, France: EDP sciences, 2006.
- [49] « International Zeolite Association ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.iza-online.org/>. [Consulté le: 03-févr-2015].
- [50] M. Berggrund, H. H. Ingelsten, M. Skoglundh, et A. E. C. Palmqvist, « Influence of Synthesis Conditions for ZSM-5 on the Hydrothermal Stability of Cu-ZSM-5 », *Catal. Lett.*, vol. 130, n° 1-2, p. 79-85, juin 2009.
- [51] T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, et K. Soga, « Influence of Crystallinity of HZSM-5 Zeolite on Its Dealumination Rate », *Zeolites*, vol. 19, n° 1, p. 80-86, juill. 1997.
- [52] J.-H. Park *et al.*, « Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process », *J. Catal.*, vol. 240, n° 1, p. 47-57, mai 2006.
- [53] P. H. Bolt, F. H. P. M. Habraken, et J. W. Geus, « Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates fromα- andy-Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study », *J. Solid State Chem.*, vol. 135, n° 1, p. 59-69, janv. 1998.
- [54] N. Wilken *et al.*, « Investigation of the Effect of Accelerated Hydrothermal Aging on the Cu Sites in a Cu-BEA Catalyst for NH₃-SCR Applications », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 1-8, p. 317-322, mai 2013.
- [55] 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.
- [56] J. Y. Yan, G.-D. Lei, W. M. H. Sachtler, et H. H. Kung, « Deactivation of Cu/ZSM-5 catalysts for Lean NOx Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support », *J. Catal.*, vol. 161, n° 1, p. 43-54, juin 1996.
- [57] M. Valdez Lancinha Pereira, A. Nicolle, et D. Berthout, « Hydrothermal aging effects on Cu-zeolite NH₃-SCR catalyst », *Catal. Today*.
- [58] 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.
- [59] J. H. Kwak, D. Tran, S. D. Burton, J. Szanyi, J. H. Lee, et C. H. F. Peden, « Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites », *J. Catal.*, vol. 287, p. 203-209, mars 2012.

- [60] D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, et R. F. Lobo, « The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, n° 3–4, p. 441-448, févr. 2011.
- [61] R. Martínez-Franco, M. Moliner, et A. Corma, « Direct synthesis design of Cu-SAPO-18, a very efficient catalyst for the SCR of NO_x », *J. Catal.*, vol. 319, p. 36-43, nov. 2014.
- [62] D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, et W. S. Epling, « NH₃-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading », *Catal. Today*, vol. 231, p. 64-74, août 2014.
- [63] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R. W. McCabe, L. Fu, et J. Li, « Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust », *Chem. Eng. J.*, vol. 225, p. 323-330, juin 2013.
- [64] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, et C. H. F. Peden, « Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ », *J. Catal.*, vol. 275, n° 2, p. 187-190, oct. 2010.
- [65] Y. J. Kim, J. K. Lee, K. M. Min, S. B. Hong, I.-S. Nam, et B. K. Cho, « Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH₃ », *J. Catal.*, vol. 311, p. 447-457, mars 2014.
- [66] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, et A. Corma, « Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 66, p. 8264, 2012.
- [67] M. J. Rokosz, A. V. Kucherov, H.-W. Jen, et M. Shelef, « Spectroscopic studies of the stability of zeolitic deNO_x catalysts », *Catal. Today*, vol. 35, n° 1, p. 65-73, mars 1997.
- [68] P. Budi et R. F. Howe, « Steam deactivation of CoZSM-5 NO_x reduction catalysts », *Catal. Today*, vol. 38, n° 2, p. 175-179, oct. 1997.
- [69] W. E. J. van Kooten, J. Kaptein, C. M. van den Bleek, et H. P. A. Calis, « Hydrothermal deactivation of Ce-ZSM-5, Ce-beta, Ce-mordenite and Ce-Y zeolite deNO_x catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 63, n° 3-4, p. 227-231, déc. 1999.
- [70] A. V. Salker et W. Weisweiler, « Catalytic behaviour of metal based ZSM-5 catalysts for NO_x reduction with NH₃ in dry and humid conditions », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 203, n° 2, p. 221-229, oct. 2000.
- [71] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, et R. Althoff, « The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 50, n° 4, p. 492-531, déc. 2008.
- [72] R. Q. Long et R. T. Yang, « Noble Metal (Pt, Rh, Pd) Promoted Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to N₂ at Low Temperatures », *Catal. Lett.*, vol. 78, n° 1-4, p. 353-357, mars 2002.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, et T. Yashima, « Kinetic Studies of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cu²⁺-Exchanged Zeolites », *J. Catal.*, vol. 148, n° 2, p. 427-437, août 1994.
- [76] O. Mihai *et al.*, « The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH₃-SCR over Cu-BEA catalysts », *J. Catal.*, vol. 311, p. 170-181, mars 2014.
- [77] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M. J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, et J. R. González-Velasco, « Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 420-428, avr. 2014.
- [78] F. Gao, E. D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, et C. H. F. Peden, « Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions », *J. Catal.*, vol. 319, p. 1-14, nov. 2014.

- [79] J. Dědeček, L. Čapek, P. Sazama, Z. Sobalík, et B. Wichterlová, « Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NOx and NO, N₂O decomposition », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 391, n° 1–2, p. 244-253, janv. 2011.
- [80] R. Q. Long et R. T. Yang, « Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: A Comparative Study of Different Preparation Techniques », *Catal. Lett.*, vol. 74, n° 3-4, p. 201-205, juill. 2001.
- [81] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, et H. Shinjoh, « Characterization of Fe/ZSM-5 DeNOx catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH₃-SCR performance », *J. Catal.*, vol. 260, n° 2, p. 205-216, déc. 2008.
- [82] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner, et W. Grünert, « Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance », *J. Catal.*, vol. 231, n° 2, p. 314-330, avr. 2005.
- [83] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, et R. Althoff, « The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, n° 3–4, p. 348-357, avr. 2010.
- [84] M. Devadas *et al.*, « Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR », *Catal. Today*, vol. 119, n° 1–4, p. 137-144, janv. 2007.
- [85] M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, U. Bentrup, J. Pérez-Ramírez, A. Brückner, et W. Grünert, « The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, n° 1–3, p. 124-133, avr. 2008.
- [86] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, et R. Althoff, « The role of Brønsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5 », *J. Catal.*, vol. 268, n° 2, p. 297-306, déc. 2009.
- [87] S. Brandenberger, O. Kröcher, M. Casapu, A. Tissler, et R. Althoff, « Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, n° 3–4, p. 649-659, janv. 2011.
- [88] T. V. W. Janssens *et al.*, « A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 5, p. 2832-2845, mai 2015.
- [89] « IZA Commission on Natural Zeolites ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Ferrierite/ferrierite.htm>. [Consulté le: 26-févr-2016].
- [90] Hamon, C et Blanchard, G, « Device for treating exhaust gases », European Patent EP 2857084 A1.
- [91] « Type Material for FER ». [En ligne]. Disponible sur: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=FER&-find. [Consulté le: 26-févr-2016].
- [92] É. Larousse, « Encyclopédie Larousse en ligne - biodiesel ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/biodiesel/27062>. [Consulté le: 18-avr-2016].
- [93] « La fabrication des biocarburants : 3 générations ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-grands-debats/Quel-avenir-pour-les-biocarburants/La-fabrication-des-biocarburants-3-generations>. [Consulté le: 18-avr-2016].
- [94] J. Xue, T. E. Grift, et A. C. Hansen, « Effect of biodiesel on engine performances and emissions », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 2, p. 1098-1116, févr. 2011.
- [95] 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.
- [96] O. US EPA, « Biodiesel Emissions Analysis Program ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.epa.gov/moves/biodiesel-emissions-analysis-program>. [Consulté le: 17-mars-2017].
- [97] C. H. Bartholomew, « Mechanisms of catalyst deactivation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1–2, p. 17-60, avr. 2001.
- [98] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, et F. Kapteijn, « Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1–2, p. 3-16, avr. 2001.

- [99] D. Nicosia, I. Czekaj, et O. Kröcher, « Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 3–4, p. 228-236, janv. 2008.
- [100] L. Chen, J. Li, et M. Ge, « The poisoning effect of alkali metals doping over nano $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts on selective catalytic reduction of NOx by NH₃ », *Chem. Eng. J.*, vol. 170, n° 2–3, p. 531-537, juin 2011.
- [101] J. Blanco *et al.*, « Influence of phosphorus in vanadium-containing catalysts for NOx removal », *Appl. Catal.*, vol. 55, n° 1, p. 151-164, nov. 1989.
- [102] O. Kröcher et M. Elsener, « Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution: I. Catalytic studies », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 3–4, p. 215-227, janv. 2008.
- [103] Isabella Nova et Enrico Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNOx after treatment of diesel exhausts*. Springer, 2014.
- [104] J. Martins *et al.*, « Sodium exchange over H-EU-1 zeolite. Part I: Physicochemical characterization », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 171, p. 230-237, mai 2013.
- [105] T. Blasco, A. Corma, et J. Martínez-Triguero, « Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition », *J. Catal.*, vol. 237, n° 2, p. 267-277, janv. 2006.
- [106] G. Caeiro *et al.*, « Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 2, p. 160-171, nov. 2006.
- [107] G. Delahay, E. Ayala Villagomez, J.-M. Ducere, D. Berthomieu, A. Goursot, et B. Coq, « Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ on Cu-Faujasite Catalysts: An Experimental and Quantum Chemical Approach », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 8, p. 686-692, août 2002.
- [108] J. A. Sullivan et O. Keane, « The role of Bronstead acidity in poisoning the SCR-urea reaction over FeZSM-5 catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, n° 3–4, p. 244-252, nov. 2005.
- [109] A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, et H. Hamada, « Influence of co-cations on the formation of Cu⁺ species in Cu/ZSM-5 and its effect on selective catalytic reduction of NOx with NH₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, n° 1–2, p. 61-67, nov. 2010.
- [110] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of Fe-BEA as NH₃-SCR catalyst—Effect of phosphorous », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 111-123, avr. 2014.
- [111] S. Andanova, E. Vovk, J. Sjöblom, E. Ozensoy, et L. Olsson, « Chemical deactivation by phosphorous under lean hydrothermal conditions over Cu/BEA NH₃-SCR catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 251-263, avr. 2014.
- [112] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, 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.
- [113] I. Lezcano-Gonzalez *et al.*, « Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) systems », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 154–155, p. 339-349, juill. 2014.
- [114] K. Xie, K. Leistner, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, et L. Olsson, « Influence of phosphorus on Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NOx by ammonia », *Catal. Today*, juill. 2017.
- [115] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of H-BEA and Fe-BEA as NH₃-SCR catalysts—effect of potassium », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166-167, p. 277-286, mai 2015.
- [116] Y.-W. Lee, D.-K. Choi, et J.-W. Park, « Performance of fixed-bed KOH impregnated activated carbon adsorber for NO and NO₂ removal in the presence of oxygen », *Carbon*, vol. 40, n° 9, p. 1409-1417, août 2002.
- [117] T. J. Toops, D. B. Smith, et W. P. Partridge, « Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K γ -Al₂O₃ NOx adsorber catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, n° 3–4, p. 245-254, juin 2005.

- [118] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, et W. P. Partridge, « Quantified NOx adsorption on Pt/K/gamma-Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, n° 3–4, p. 255-264, juin 2005.
- [119] J. Ma, Z. Si, D. Weng, X. Wu, et Y. Ma, « Potassium poisoning on Cu-SAPO-34 catalyst for selective catalytic reduction of NOx with ammonia », *Chem. Eng. J.*, vol. 267, p. 191-200, mai 2015.
- [120] D. W. Brookshear, K. Nguyen, T. J. Toops, B. G. Bunting, W. F. Rohr, et J. Howe, « Investigation of the effects of biodiesel-based Na on emissions control components », *Catal. Today*, vol. 184, n° 1, p. 205-218, avr. 2012.
- [121] D. W. Brookshear, K. Nguyen, T. J. Toops, B. G. Bunting, et W. F. Rohr, « Impact of Biodiesel-Based Na on the Selective Catalytic Reduction of NOx by NH₃ Over Cu-Zeolite Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 1-8, p. 62-67, mars 2013.
- [122] E. Palomares, A. Uzcátegui, C. Franch, et A. Corma, « Multifunctional catalyst for maximizing NOx oxidation/storage/reduction: The role of the different active sites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, p. 795-800, oct. 2013.
- [123] S. Guerrero, I. Guzmán, G. Aguilera, B. Chornik, et P. Araya, « Study of Na/Cu/TiO₂ catalysts for the storage and reduction of NO », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 123–124, p. 282-295, juill. 2012.
- [124] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Deactivation mechanisms of iron-exchanged zeolites for NH₃-SCR applications », *Catal. Today*, févr. 2015.
- [125] G. D. Pirngruber, P. K. Roy, et N. Weiher, « An in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study of N₂O Decomposition over Fe-ZSM-5 Prepared by Chemical Vapor Deposition of FeCl₃ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 36, p. 13746-13754, sept. 2004.
- [126] R. Nedýalkova, S. Shwan, M. Skoglundh, et L. Olsson, « Improved low-temperature SCR activity for Fe-BEA catalysts by H₂-pretreatment », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138–139, p. 373-380, juill. 2013.
- [127] F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, M. López Granados, J. L. G. Fierro, P. Brettes, et O. Salas, « Reactivation of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst by Acid Washing », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 10, p. 3844-3848, mai 2005.
- [128] S. Y. Christou, H. Birgersson, J. L. G. Fierro, et A. M. Efstathiou, « Reactivation of an Aged Commercial Three-Way Catalyst by Oxalic and Citric Acid Washing », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 6, p. 2030-2036, mars 2006.

Chapitre II : Techniques expérimentales

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier l'influence du dépôt de différents minéraux (sodium et/ou phosphore) sur les performances catalytiques de matériaux de type Cu/FER pour la réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac (NH₃-SCR). Dans le but d'étudier plus spécifiquement l'interaction des minéraux avec les sites actifs des catalyseurs, deux familles de matériaux ont été préparées. La première famille de catalyseurs contient une teneur en cuivre inférieure au nombre de sites d'échange de la zéolithe Ferrierite (FER) dans le but d'obtenir un catalyseur Cu/FER présentant majoritairement du cuivre en position d'échange. Ce catalyseur est nommé Cu(EC)/FER dans la suite de ce manuscrit. La deuxième famille de catalyseur présente une teneur massique en cuivre plus élevée afin d'obtenir un matériau contenant à la fois du cuivre échangé et du CuO. Cette famille d'échantillon est nommée Cu(ER)/FER. Le protocole de synthèse de ces deux catalyseurs référence, ainsi que leurs empoisonnements au sodium et/ou phosphore est d'abord décrit dans ce chapitre. Dans un second temps, les techniques de caractérisation physico-chimiques des catalyseurs seront détaillées. Par la suite, les conditions des tests catalytiques de réduction des NO_x ainsi que les tests d'oxydation de NO et de NH₃ seront exposées. Pour terminer, la conversion des NO_x en NH₃-SCR des deux familles de catalyseurs référence, Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER, est présentée.

II.1 Synthèse des catalyseurs de référence

La zéolithe utilisée dans ce manuscrit est une Ferrierite (FER) sous forme ammonium (Alfa Aesar). Les différentes caractérisations physico-chimiques de la zéolithe sont présentées dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 : Caractérisation de la zéolithe FER utilisée.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	[Na] (ppm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des particules (μm)	Adsorption NH_3 à 50 °C ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Lewis : Brønsted
20	<300	395	3,5	2270	2 : 98

Pour l'ajout de métaux, et donc de cuivre, en position d'échange dans les zéolithes, différentes synthèses sont possibles : sublimation du précurseur métallique [1], synthèse « one-pot » de la zéolithe avec le métal [2], imprégnation à humidité naissante [3], échange en voie solide [4] ou échange ionique. Cette dernière est la méthode la plus conventionnelle [5]. Quelques exemples d'échanges assisté par micro-ondes ont aussi été réalisés [6], [7]. L'échange total en milieu aqueux est plus difficile pour les zéolites à petits pores et l'échange ionique doit souvent être répété plusieurs fois afin d'obtenir un échange total. L'échange par voie solide requiert une zéolithe avec

une bonne stabilité thermique. L'imprégnation, quant à elle, favorise la formation de clusters du métal introduit. Le protocole choisi pour l'ajout de cuivre est l'échange ionique.

La capacité d'échange d'une zéolithe dépend de son rapport Si/Al, de la surface spécifique et de la taille de ces pores. Le pourcentage d'échange ionique est donné par la formule suivante :

$$i.e.l \text{ (ionic exchange level)} = \frac{\text{nombre d'oxydation du métal} \text{ (Cu = 2)} * \text{nombre de cations}}{\text{nombre d'atomes d'aluminium}}$$

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, deux grandes familles de catalyseurs ont été synthétisées pour l'étude de la désactivation des zéolithes contenant du cuivre :

- Une famille pour laquelle les catalyseurs contiennent majoritairement du cuivre échangé (< 3%_{massique} de cuivre, i.e.l ≈ 60 %). Cette famille de catalyseurs sera notée Cu(EC)/FER ;
- Une famille par laquelle les catalyseurs contiennent majoritairement du CuO (entre 6 et 8 %_{massique} de cuivre 120% < i.e.l < 180 %). Cette famille de catalyseurs sera notée Cu(ER)/FER.

L'influence du dépôt de différents minéraux (sodium et/ou phosphore) sur les performances catalytiques des matériaux Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER pour la réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac (NH₃-SCR) sera par la suite étudiée. L'influence du solvant (eau ou éthanol) utilisé pour réaliser l'imprégnation des alcalins (Na) et azotides (P) a également été investiguée (II.1.c).

II.1.a Synthèse de Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Dans l'optique d'obtenir un échange total du cuivre dans la zéolithe (i.e.l = 100 %), et donc de favoriser l'insertion du cuivre dans la structure à petits canaux de la zéolithe, l'échange est réalisé à 80 °C. En effet, à température ambiante, la taille du cuivre hydraté est plus importante que celle des canaux. L'échange total est donc impossible à réaliser. En plus de la température, un deuxième paramètre doit être considéré : le pH. Un pH faible favorise la compétition entre l'adsorption des ions Cu²⁺ et les ions H₃O⁺ et favorise la désalumination des zéolithes. Au contraire, un pH trop basique favorise la précipitation du cuivre sous forme Cu(OH)₂ comme illustré en Figure II-1.

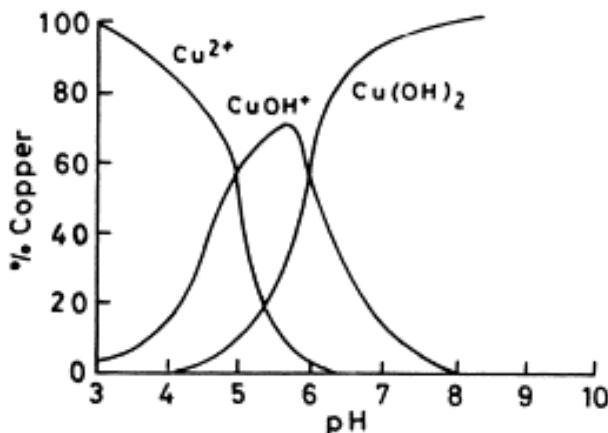


Figure II-1 : Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH [8].

Par ailleurs, comme l'indique le diagramme de potentiel-pH présenté en Figure II-2, plus la température est élevée, plus le domaine de stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est décalé vers les pH acides.

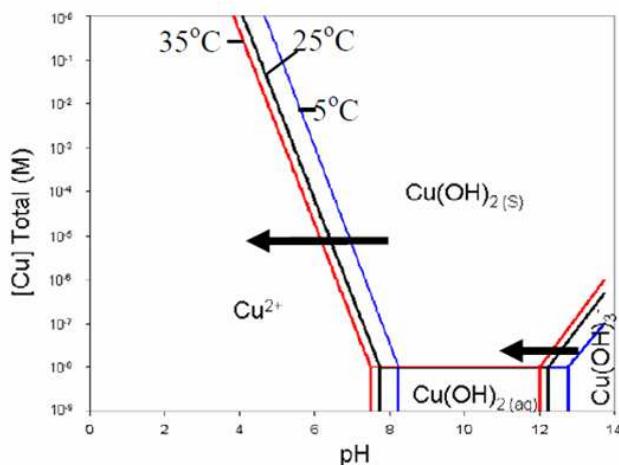


Figure II-2 : Spéciation du cuivre en fonction de la température [9].

Le pH de synthèse choisi est fixé à pH de 5 (contrôlé à température ambiante), afin de minimiser la désalumination de la zéolithe, la compétition d'adsorption du cuivre entre Cu^{2+} et H_3O^+ et le risque de précipitation du cuivre. Le sel précurseur pour la synthèse des zéolithes échangées est l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Le protocole de synthèse utilisé est le suivant : dans un ballon contenant de l'eau ultra-pure, la concentration en zéolithe est de 50 g.L^{-1} , la concentration en acétate de cuivre est de $0,36 \text{ mol.L}^{-1}$, et le pH est ajusté à 5 avec de pH l'acide nitrique (1 M). La solution est ensuite chauffée à reflux pendant 23 heures à 80°C avant d'être filtrée sur Büchner et rincée à l'eau ultra-pure. La synthèse a été répétée six fois afin d'étudier la répétabilité du protocole et de disposer d'une quantité de catalyseur importante pour la suite de l'étude. La teneur moyenne obtenue est de $2,8 \%_{\text{wt}}$ avec un

écart-type de 0,15 %_{wt}. Le mélange de toutes ces synthèses sera utilisé afin de réaliser les empoisonnements au sodium ou phosphore. Une synthèse réalisée ultérieurement, menant à une teneur en cuivre de 2,5 % a été utilisée pour l'empoisonnement simultané par du sodium et du phosphore. Théoriquement, pour un échange ionique total ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$), la masse correspondante en cuivre échangée doit-être de 4,5 %_{wt}. Cependant, cette teneur semble difficile à obtenir à cause de la taille des canaux et du fait que les canaux 5 et 6, situés entre les canaux 10 de la FER (présentés dans la partie bibliographique I.3.c), sont probablement inaccessibles au cuivre.

Le catalyseur est ensuite traité thermiquement. Il est dans un premier temps calciné jusqu'à 600 °C sous 10 % d'oxygène dans l'azote pendant trente minutes (mn), 10 % d'eau sont ensuite ajoutés durant 30 mn, puis le catalyseur est remis à température ambiante sous 10 % d'oxygène dans l'azote. Ce retour à température ambiante permettra par la suite d'ajouter les minéraux (Na et/ou P) le cas échéant. Un deuxième traitement thermique est ensuite réalisé en remplaçant le palier de 30 mn sous eau par 16 heures sous 10 % d'eau. Le traitement thermique est schématiquement présenté en Figure II-3.

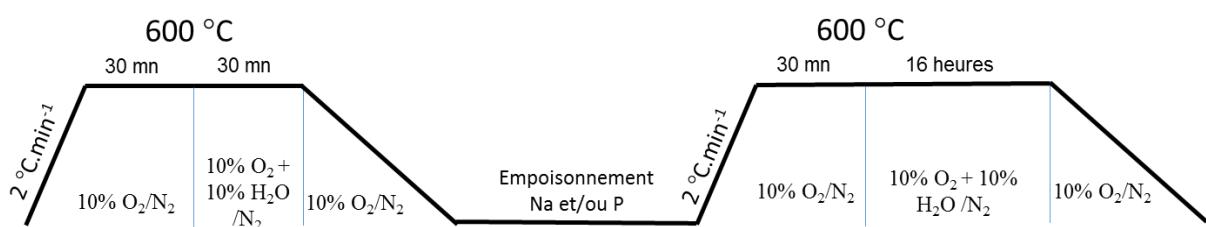


Figure II-3 : Schéma récapitulatif des traitements thermiques des catalyseurs Cu/FER.

II.1.b Synthèse de Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Afin d'obtenir des catalyseurs ayant initialement du CuO (nommé par la suite cuivre extra-réseau), des synthèses ont été réalisées avec une concentration en zéolithe de 10 g.L⁻¹ et une concentration en cuivre de 0,04 mol.L⁻¹. Le pH mesuré est d'environ 5,4. La solution a ensuite été mise à reflux trois heures à 80 °C avant d'être filtrée et lavée à l'eau ultra-pure. Le catalyseur est ensuite traité thermiquement selon le même protocole que celui utilisé pour la zéolithe Cu(EC)/FER. Le protocole est présenté en Figure II-3.

Du fait de la précipitation « non contrôlée » du cuivre, différentes teneurs en cuivre ont été obtenues :

- Deux fois 6,1 %, avec des caractérisations légèrement différentes pour les deux lots ;
- 7,4 % ;
- 8,0 %.

Chaque lot contient environ 10 g de zéolithe. Cette quantité n'étant pas suffisante pour réaliser tous les empoisonnements, les lots ont donc été utilisés séparément pour chaque empoisonnement. Les deux lots de cuivre à 6,1 % ont été utilisés pour l'empoisonnement par le sodium par voie aqueuse ou organique. Le lot contenant 7,4 % a été utilisé pour l'empoisonnement au phosphore, et le lot contenant 8,0 % de cuivre a été utilisé pour l'empoisonnement simultanné au sodium et phosphore.

II.1.c Empoisonnements au sodium et phosphore déposés séparément ou simultanément

L'ajout de sodium et/ou de phosphore sur les catalyseurs a été réalisé par imprégnation. Cette imprégnation a été réalisée soit par voie aqueuse, soit par voie organique avec de l'éthanol. L'eau a été choisie pour simuler l'influence de la condensation de l'eau dans l'échappement lors des démarriages à froid/arrêt du véhicule. L'éthanol, solvant moins polaire que l'eau, a été utilisé afin d'étudier l'influence des ajouts de minéraux en minimisant les interactions avec le matériau catalytique, ce qui peut être plus représentatif d'un empoisonnement en phase gaz.

Tous les catalyseurs synthétisés sont présentés dans le Tableau II-2.

- Na

Le sel précurseur de sodium choisi est le nitrate de sodium NaNO_3 . En effet, les nitrates se décomposent à haute température (le traitement thermique suivant l'ajout est effectué à 600 °C) et seul l'impact du sodium sur le catalyseur va être examiné.

- P

Le précurseur choisi pour le phosphore est le phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ce précurseur présente un contre ion ammonium qui peut être éliminé lors de la calcination. Ce précurseur a déjà été utilisé dans la littérature afin de simuler l'empoisonnement au phosphore sur des zéolithes [10], [11].

- Na + P

Pour l'ajout de sodium et phosphore, le phosphate de sodium $(\text{H}_2\text{NaPO}_4)$ a été choisi. Ce précurseur va permettre de déposer sur le catalyseur le même nombre de moles de sodium et de phosphore.

L'ajout des minéraux est réalisé après le premier traitement thermique de 30 mn sous 10 % d'eau et d'oxygène (Figure II-3). La zéolithe contenant le cuivre et le sel précurseur de sodium et/ou phosphore sont mis en suspension dans un volume minimum de solvant choisi (eau ou éthanol). Après quatre heures sous agitation, à température ambiante, le mélange est séché sur bain de sable à 80 °C durant 15 heures. La zéolithe est ensuite hydrotraitée 16 heures sous 10 % d'eau et

d'oxygène. Les catalyseurs ne contenant pas de minéraux ont aussi été soumis au même traitement thermique pour pouvoir les comparer par la suite aux catalyseurs contenant des minéraux.

Il est à noter qu'il a été vérifié que le protocole d'imprégnation sans sel précurseur ne détériore pas l'activité catalytique des échantillons. Les différences de performances catalytiques, ou de propriétés de surface des matériaux modifiés par Na et/ou P proviennent donc bien de la présence des minéraux, et ne sont donc pas attribuables au protocole de synthèse.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs synthétisés ainsi que les teneurs mesurées en ICP des minéraux déposés.

Cu (%massique)	Solvant d'imprégnation	Na (%massique)	P (%massique)	Na + P ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Na				
2,8	Référence	0		0
	Eau	0,45 0,54 1,28 1,90		195 235 560 830
6,1	Référence	0		0
	Eau	0,43 1,20 1,38 2,03		190 515 600 885
	Référence	0		0
	Ethanol	0,96 1,42		420 620
P				
2,8	Référence		0	0
	Eau		0,53 0,89 1,48 1,74 2,25	170 290 480 560 750
	Ethanol		0,47 1,49 2,25	150 480 725
	Référence		0	0
7,4	Eau		1,44 2,83	465 915
	Ethanol		1,35	435

		1,74	560
		2,45	790
	Na + P		
	Référence	0	0
2,5	Eau	0,25	0,33
	Eau	0,60	0,81
	Eau	0,84	1,14
8,0	Ethanol	0,32	0,42
	Ethanol	0,61	0,82
	Ethanol	1,03	1,38
	Référence	0	0
8,0	Eau	0,48	0,65
	Eau	0,86	1,20
	Ethanol	0,54	0,72
		0,99	1,33

II.2 Caractérisations physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont été évaluées en mettant en œuvre différentes techniques de caractérisations :

- Caractérisation élémentaire par ICP ;
- Caractérisations texturales par BET ;
- Caractérisations structurales par diffraction des rayons X et étude infra-rouge des bandes T-O-T ;
- Caractérisations du cuivre par Réduction en Température Programmée (RTP) par le dihydrogène et l'adsorption de NO suivie par infra-rouge ;
- L'adsorption de NH₃ suivie par infra-rouge permet d'étudier la capacité d'adsorption de l'ammoniac.

II.2.a Caractérisation élémentaire par ICP

L'analyse élémentaire des échantillons est réalisée par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) Perkin Elmer Optima 2000 DV. La solution est excitée thermiquement par plasma et les électrons des éléments chimiques sont ionisés. Lorsqu'ils reviennent à l'état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément chimique. La quantité de photons émise est proportionnelle à la concentration en élément chimique.

Afin de réaliser l'analyse, les échantillons sont minéralisés par micro-onde en réacteur fermé (Anton Paar Multiwave 3000) dans une solution contenant du HCl, HNO₃ et HF. L'excès de HF est complexé par H₃BO₃ et la solution est une seconde fois passée aux micro-ondes.

II.2.b Caractérisations texturales : Adsorption – désorption d'azote

Les propriétés texturales des matériaux peuvent être étudiées par adsorption/désorption d'un gaz inerte en isotherme. Usuellement, l'azote est utilisé comme sonde des propriétés texturales. Les isothermes obtenues sont liées à la porosité des matériaux. La surface spécifique, pour les zéolithes, est obtenue par la portion linéaire pour des pressions relatives 0,03 < P/P₀ < 0,15. L'équation BET (du nom de Brunauer, Emmett et Teller), qui suppose que la chaleur intégrale d'adsorption est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz ou de la vapeur, s'écrit sous sa forme linéaire :

$$\frac{P/P_0}{1 - P/P_0} \frac{1}{q_{ads}} = \frac{c - 1}{q_m * c} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{c * q_m}$$

Avec :

- q_m : quantité adsorbée à la monocouche
- q_{ads} : quantité adsorbée
- C : constante d'adsorption
- P : pression de l'adsorbat
- P_0 : pression d'équilibre liquide vapeur à la température d'absorption

La pente additionnée à l'ordonnée à l'origine est équivalente à l'inverse de q_m . La connaissance de q_m permet ensuite de calculer la surface spécifique. Si q_m est exprimé en cm^3 d'azote alors :

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\sigma * q_m * N_a}{V_m * m}$$

Avec :

- σ : surface de la molécule sonde, pour l'azote : $16,2 * 10^{-20} \text{ m}^2$
- q_m : quantité adsorbée à la monocouche en cm^3
- V_m : volume molaire : $22\,400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- N_a : nombre d'Avogadro : $6,02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- m : masse de l'échantillon (en g)

La mesure du volume poreux total est réalisée à $P/P_0 = 0,97$. Le volume microporeux est obtenu par le tracé du t-plot. Le t-plot présente le volume de gaz adsorbé pour un gramme de catalyseur en fonction de la couche multimoléculaire adsorbée : $t = N * e$. Avec :

- e : épaisseur de la couche monomoléculaire
- N : nombre de couches formées à p/p_0

Dans le cas de matériaux microporeux, le plateau correspond au volume microporeux (Figure II-4).

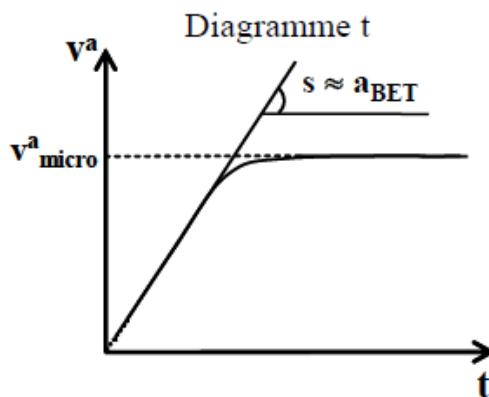


Figure II-4 : t-plot dans le cas de solides microporeux.

Expérimentalement, afin d'enlever l'eau et les espèces pouvant être adsorbées sur le catalyseur, les échantillons sont prétraités sous vide, tout d'abord à 90°C durant 1 heure, puis à 350°C durant

4 heures. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont réalisées à 77 K sur des appareils Micromeritics ASAP 2000 et 3 Flex.

II.2.c Caractérisations structurales

II.2.c.i Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans un matériau et la taille des cristallites. Dans le cas de la diffraction des rayons X in-situ, l'évolution structurale d'un matériau peut être suivie en fonction de la température ou de l'atmosphère (oxydante ou réductrice). Expérimentalement, un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ connue est envoyé sur l'échantillon. Si la relation de Bragg est respectée, l'interférence entre le réseau cristallin et les rayons X est constructive.

$$\text{Loi de Bragg : } 2 * d_{hkl} * \sin \theta = p * \lambda$$

Avec :

- p : ordre d'interférence
- d_{hkl} : distance réticulaire
- λ : longueur d'onde du faisceau incident
- θ : angle de Bragg (rad)

La position des raies et leurs intensités respectives permettent de retrouver la/les structure(s) cristalline(s) présente(s) dans l'échantillon par comparaison avec les diffractogrammes de référence de la base internationale de données ICDD.

L'analyse est réalisée dans un domaine 2θ compris entre 5 ° et 70 ° avec un pas de 0,017 ° et un temps par pas de 300 s.

II.2.c.ii Bandes de structure de la zéolithe

Deux types de vibrations concernant la structure des zéolithes sont observés :

- Les vibrations internes aux groupements TO_4 , qui sont insensibles à la structure mais sensibles au rapport Si/Al ;
- Les vibrations des liaisons externes entre tétraèdres, qui sont sensibles à la structure.

Ces différentes vibrations sont observées aux bas nombres d'onde entre 300 et 1 300 cm^{-1} . La longueur d'onde des bandes des vibrations internes permet d'accéder à la composition de la charpente zéolitique. Il existe une relation, généralement linéaire et décroissante, entre l'augmentation de la fraction molaire d'aluminium présente dans la structure et la diminution du nombre d'onde de la bande. En effet, l'aluminium est moins électronégatif que le silicium, la liaison

Al – O est donc plus longue que la liaison que la liaison Si – O. La liaison Al – O est donc moins forte, le nombre d'onde diminue [12].

Afin d'examiner ces bandes de structure, la zéolithe a été diluée dans du KBr. Après pastillage, les spectres ont été acquis sur un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (Nexus Thermo Nicolet) à température ambiante.

II.2.d Caractérisations du cuivre

II.2.d.i Réduction en Température Programmée par le dihydrogène (H_2 -RTP)

La réduction en température programmée permet d'étudier la réductibilité des différentes espèces présentes dans un matériau.

La H_2 -RTP est réalisée dans un Micromeritics Autochem 2920. Le catalyseur (≈ 100 mg) est placé dans un réacteur en quartz en U sur de la laine de quartz. Il est dans un premier temps oxydé jusqu'à 450 °C durant 30 mn (rampe : 5 °C.mn⁻¹) sous un flux d'oxygène pur. Après retour à température ambiante, le système est purgé par de l'argon durant 45 mn afin d'enlever toute trace résiduelle d'oxygène. La réduction est ensuite réalisée sous 1 %H₂/Ar jusqu'à 1 000 °C (rampe : 10 °C.mn⁻¹). La consommation de H₂ est analysée par un TCD, l'eau étant préalablement retenue par un piège de perchlorate de magnésium Mg(ClO₄)₂. Grâce à une calibration préalable de l'appareil, il est possible d'accéder à la consommation d'hydrogène lors de la réduction.

Dans le cas des zéolithes échangées au cuivre, trois pics de réduction du cuivre sont classiquement observés [13]:



De plus, il peut être possible d'observer la réduction de l'aluminate de cuivre :



Dans la Figure II-5, le cas de la Ferrierite étudiée dans ce manuscrit pour différents pourcentages massiques en cuivre, est illustré. Sur les profils de consommation d'hydrogène présentés, il est possible de distinguer les différents pics de réduction du cuivre.

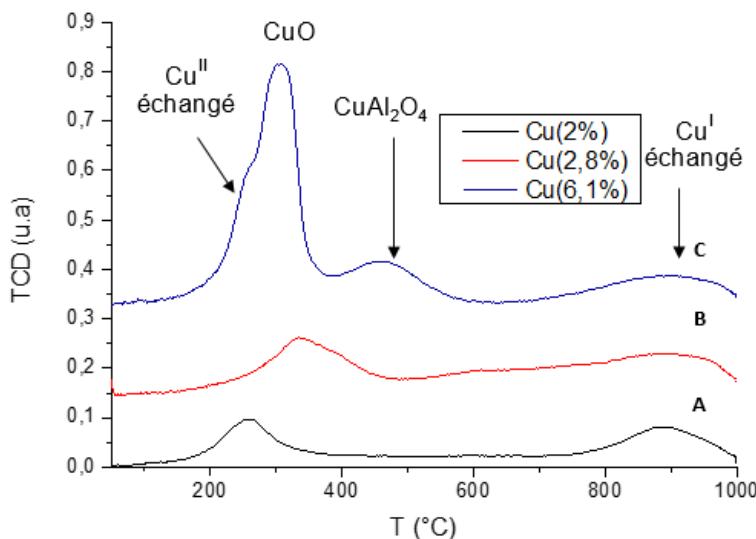


Figure II-5 : Profils de H₂-RTP sur Cu/FER selon la charge en cuivre (A) Cu(2,0%)/FER, (B) Cu(2,8%)/FER, (C) Cu(6,1%)/FER.

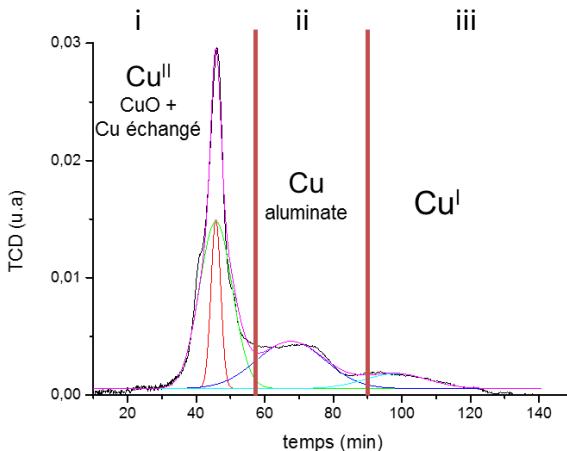
Les températures de réduction du cuivre dans le cadre des zéolithes échangées sont influencées par différents paramètres :

- Plus le rapport Si/Al est élevé et plus la température de réduction diminue [14] ;
- Si l'échange en cuivre dans la zéolithe n'est pas total, la présence de sodium en position d'échange dans la zéolithe diminue la température de réduction du cuivre en comparaison de la forme protonnée [15] [14] ;
- Plus la teneur en cuivre est élevée, plus les températures de réduction sont faibles [16].

Ces différents paramètres mènent à des profils de H₂-RTP qui peuvent être très variés, comme l'illustre la Figure II-5. Cependant, la consommation totale d'hydrogène permet d'estimer le taux de réduction des espèces présentes, dans la mesure où la teneur en cuivre est connue.

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, la consommation totale d'hydrogène correspond à la réduction totale de Cu^{II} en Cu⁰. Afin d'accéder aux quantités des différentes espèces présentes dans la zéolithe, les profils sont déconvolus en différentes zones (Figure II-6) :

- (i) le CuO avec le Cu^{II} échangé ;
- (ii) l'aluminate de cuivre ;
- (iii) Cu^I échangé, provenant de la réduction du Cu^{II} échangé.

Figure II-6 : Déconvolution d'un profil de H_2 -RTP.

La déconvolution permet ensuite d'accéder au pourcentage de cuivre échangé selon la formule suivante (car la consommation de H_2 est totale) :

$$\% \text{ Cuéchangé} = \frac{2 * \text{Consommation } H_2(\text{pic (iii)})}{\text{Consommation } H_2 \text{ totale}}$$

$$\% \text{ CuO} = \frac{\text{Consommation } H_2(\text{pic (i)}) - \text{Consommation } H_2(\text{pic (iii)})}{\text{Consommation } H_2 \text{ totale}}$$

II.2.d.ii Adsorption de NO

L'adsorption de NO sur un échantillon Cu/FER permet d'accéder à de multiples informations telles que le degré d'oxydation du cuivre et à la configuration du cuivre. Les différentes attributions de NO associé au cuivre échangé dans une zéolithe sont listées dans le Tableau II-3 [17]–[23].

Le fait que NO s'adsorbe sur Cu^{II} et Cu^I est bien référencé dans la littérature. La bande correspondant à $Cu^I\text{-NO}$ est située entre 1807 et 1810 cm^{-1} , celle relative à $Cu^{II}\text{-NO}$ est située entre 1895 et 1915 cm^{-1} . La position de cette bande dépend de l'environnement du cuivre [27]. Dans le cas de l'adsorption de NO sur du cuivre échangé dans une Ferrierite, la bande centrée à 1909 cm^{-1} accompagné d'un épaulement à 1903 cm^{-1} , correspond à l'adsorption de NO sur Cu^{II} sur les deux sites d'échanges de la zéolithe (détaillés dans le chapitre IV.2.b). La bande parfois observée entre 1894 et 1898 cm^{-1} est attribuée à du cuivre en coordination plan carré [22], [30].

Tableau II-3 : Attribution des différentes bandes d'adsorption de NO sur Cu/zéolithe.

Espèce	Nombre d'onde (cm^{-1})
NO_3^- monodenté	1576
NO_3^- ponté	1610-1630
$(\text{NO})_2^-$ sur Cu^+ , asymétrique	1734
N_2O_4 adsorbé	1744
NO^- sur Cu^+	1807-1815
$(\text{NO})_2^-$ sur Cu^+ , symétrique	1823
NO^+ sur Cu^{2+} (isolé)	1898-1910
NO^+ sur Cu^{2+} (associé à Cu^{2+})	1950
NO^+ [24]-[26]	2133
N_2O	2224

L'échantillon est pastillé puis prétraité une heure sous oxygène puis une heure sous vide secondaire à 400 °C. Les ajouts de NO ont été réalisés à température ambiante par ajout dosés successifs et enregistrés sur un spectromètre FTIR Nicolet 6700. Les spectres présentés sont tous normés à 10 mg.cm⁻² et correspondent à environ 13 µmol.g⁻¹ de NO adsorbé.

II.2.e Caractérisations de l'acidité

Une pastille de catalyseur d'environ 20 à 30 mg de surface de 2 cm² est réalisée. L'activation du catalyseur se fait à 450 °C sous air sec durant une nuit. L'échantillon est ensuite mis sous vide une heure à 200 °C. Après retour à température ambiante, le spectre de référence du catalyseur est enregistré. L'ammoniac est ensuite adsorbé à 25 °C. La désorption est réalisée par paliers de 50 °C jusqu'à 450 °C. Tous les spectres présentés dans ce manuscrit sont normalisés à 10 mg.cm⁻². Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (Nexus Thermo Nicolet)

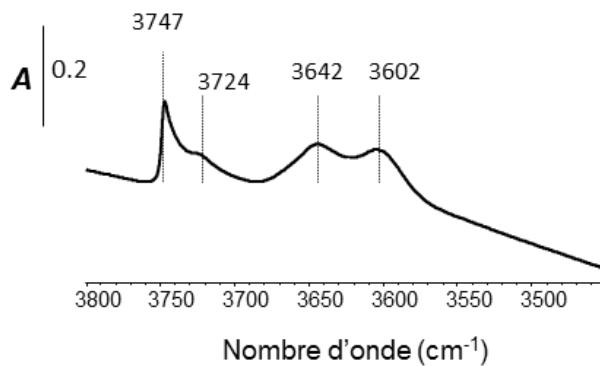
II.2.e.i Groupements hydroxyles

L'étude des groupements hydroxyles fournit une première information sur le type d'acidité présent dans une zéolithe. Pour la Ferrierite, l'attribution des différentes bandes est présentée dans le Tableau II-4 [31], [32].

Tableau II-4 : Attribution des bandes relatives aux groupements hydroxyles.

Bandé (cm^{-1})	Attribution
3747	silanols externes
3724	silanols internes (nids hydroxyles)
3642	hydroxyles liés à des espèces aluminiques extra-réseau responsables de l'acidité de Lewis
3602	hydroxyles pontés, responsable de l'acidité de Brønsted

Les groupements hydroxyles d'une Ferrierite échangée au cuivre sont illustrés en Figure II-7.

**Figure II-7 : Groupements hydroxyles d'une Ferrierite contenant 6,1% de cuivre.**

II.2.e.ii Adsorption de NH_3

La pyridine est une des sondes usuellement utilisée afin de sonder l'acidité de matériaux, dont les zéolithes. Cependant, la Ferrierite a de trop petits canaux pour permettre l'adsorption de la pyridine dans la porosité du matériaux [33], [34]. L'ammoniac a donc été utilisé donc comme molécule sonde pour évaluer l'acidité des échantillons étudiés. Cette sonde présente le double intérêt d'entrer dans les canaux de la zéolithe mais d'être aussi un réactif du test catalytique.

L'adsorption de l'ammoniac mène à différentes bandes dont l'attribution est présentée dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Attribution des bandes d'adsorption de NH₃.

Bandé (cm ⁻¹)	Attribution
3356, 3273, 3220, 3189	vibrations d'elongation $\nu_{(NH)}$ [4], [35]–[37] 3189 cm ⁻¹ : caractéristique de l'ammoniac adsorbé sur Cu ⁺ [38], [39]
1452 et 1397	protonation de l'ammoniac sur les sites de Brønsted (δ_{asym})
1684	protonation de l'ammoniac sur les sites de Brønsted (δ_{sym})
1621	ammoniac lié aux sites acides de Lewis de la zéolithe (δ_{asym}) et au cuivre [4], [40]

Les coefficients d'extinction molaires ont été déterminés dans le laboratoire en réalisant des ajouts dosés d'ammoniac sur des zéolithes contenant soit uniquement de l'acidité de Brønsted, soit uniquement de l'acidité de Lewis. Les valeurs obtenues sont : $\epsilon_{brønsted} = 4,6 \text{ cm.}\mu\text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{lewis} = 1,1 \text{ cm.}\mu\text{mol}^{-1}$.

La valeur de capacité d'adsorption de NH₃ est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$Q = \frac{A * S}{\epsilon * m}$$

Avec :

- Q : concentration (μmol.g⁻¹)
- A : aire de la bande (cm⁻¹)
- S : surface de la pastille (cm²). Dans le laboratoire les pastilles ont une surface de 2 cm²
- ε : coefficient d'extinction molaire (cm.μmol⁻¹)
- m : masse de la pastille (g)

II.3 Tests catalytiques

Afin de reproduire au laboratoire les conditions correspondant au traitement des oxydes d'azote dans une ligne d'échappement Diesel, un montage catalytique, représenté en Figure II-8, a été utilisé.

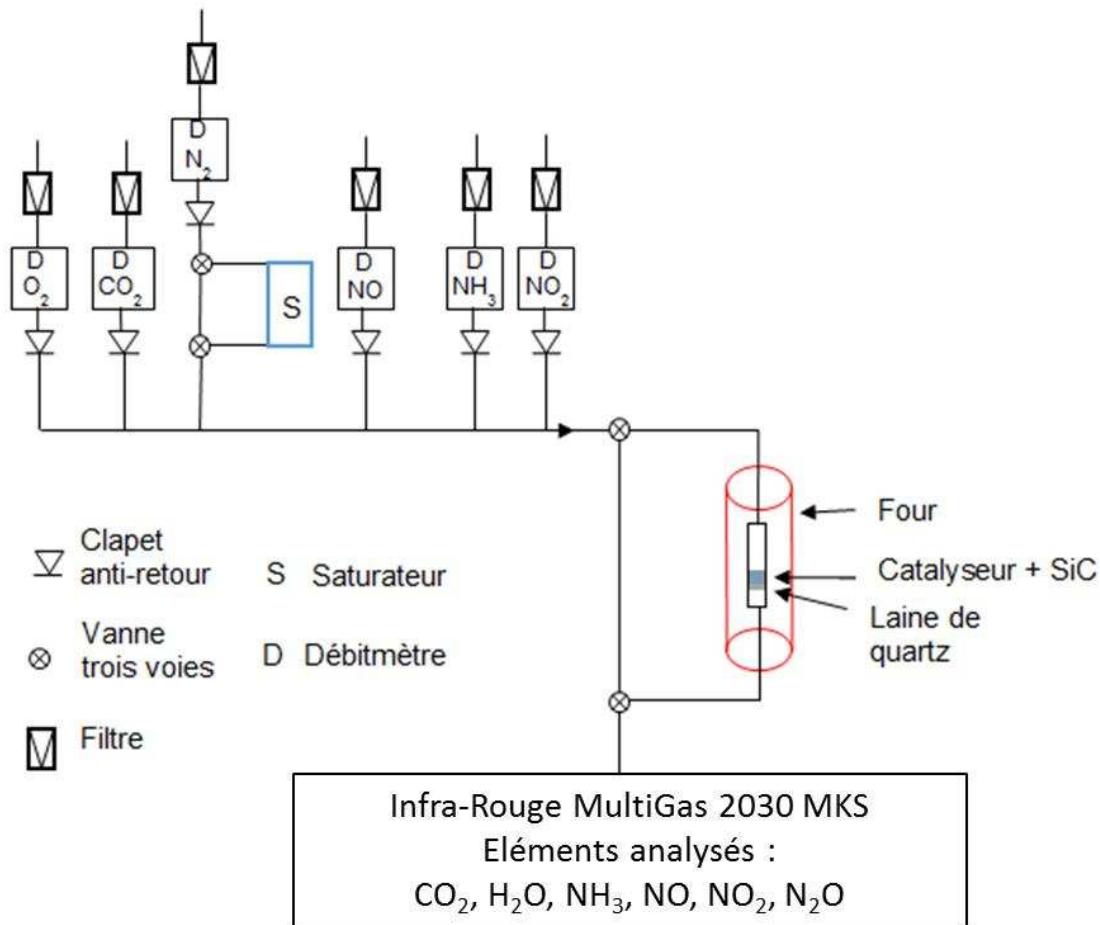


Figure II-8 : Schéma du test catalytique de NH_3 -SCR.

Le débit de chaque gaz est contrôlé par des débitmètres massiques (Brooks). L'eau est ajoutée par bullage de l'azote dans un saturateur chauffé à 52 °C afin d'obtenir environ 9 % d'eau dans le mélange final. Afin d'éviter la condensation de l'eau et la formation de nitrate d'ammonium, les lignes sont chauffées à environ 200 °C par des cordons chauffants. La température au niveau du catalyseur est contrôlée par un thermocouple (type K). Les concentrations des différents gaz NO, NO_2 , N_2O , NH_3 , CO_2 et H_2O sont contrôlées en continu par un analyseur infra-rouge MultiGas 2030 de la société MKS.

Ce montage est utilisé pour différents tests : réduction des NO_x en standard et fast-SCR, oxydation de NH_3 et NO. Avant chaque test, le prétraitement permet de standardiser l'état de surface du catalyseur afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. Le prétraitement est réalisé en milieu

oxydant sous 10 % O₂ et CO₂, 9 % H₂O (ajoutée à 100 °C) et complété par l'azote afin d'avoir un débit total de 250 mL.mn⁻¹. La montée de température est effectuée à 5 °C.mn⁻¹ jusqu'à 550 °C puis la température est maintenue 30 mn. Afin de palier à des problèmes de chemin préférentiels, le catalyseur est tamisé entre 0,2 mm et 0,4 mm, et dilué dans la même masse de carbure de silicium (Prolabo 0,35 mm). Avant et après tests, les concentrations des différents gaz sont contrôlées en « by-pass ».

II.3.a Tests en standard et fast-SCR

La réduction des NO_x par NH₃ est notamment dépendante du rapport NO₂/NO_x en entrée. Pour rappel, l'activité catalytique est optimale en fast-SCR (NO₂/NO_x = 0,5) alors que la condition de standard-SCR fait aussi intervenir la capacité du matériau à oxyder NO en NO₂, comme vu dans la partie bibliographique (partie I.2.e.ii). Les deux conditions des tests catalytiques (standard et fast-SCR) ont donc été évaluées. Les compositions des mélanges gazeux sont présentées dans le Tableau II-6. Afin d'éviter une activité en fast-SCR trop élevée sur toute la gamme de température, la masse de catalyseur mise en œuvre a été limitée à 15 mg contre 50 mg pour les tests réalisés en standard-SCR (notés std-SCR).

Tableau II-6 : Conditions expérimentales des différents tests de réduction des oxydes d'azote effectués sur le montage de NH₃-SCR.

Test	Température (°C)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂	Débit total (mL.mn ⁻¹)
Std-SCR m = 50 mg	200-500 Paliers tous les 50 °C	500	/	500	9	10	10	Comp.	250
Fast-SCR m = 15 mg	200-500 Paliers tous les 50 °C	250	250	500	9	10	10	Comp.	250

Tous les tests ont été réalisés en paliers de température entre 500 et 200 °C avec une mesure tous les 50 °C. Les mesures sont effectuées en température décroissante afin d'éviter les phénomènes d'adsorption/désorption de l'ammoniac qui ont lieu en montée de température. Les concentrations des différents gaz ont été enregistrées en continu et les mesures rapportées dans ce travail correspondent à des états stationnaires. Typiquement, de 300 °C à 200 °C les paliers de températures sont de durée supérieure ou égale à 30 mn afin que l'ammoniac s'adsorbe sur le catalyseur. Pour les températures supérieures, les durées des paliers sont comprises entre 15 et 20 mn.

La conversion des NO_x est calculée de la façon suivante :

$$Conversion des NOx (\%) = \left(1 - \frac{NOx_{sortie}}{NOx_{entrée}}\right) * 100$$

La conversion des NH₃ est calculée de la façon suivante :

$$Conversion de NH_3 (\%) = \left(1 - \frac{NH_3_{sortie}}{NH_3_{entrée}}\right) * 100$$

L'incertitude sur la mesure est de $\pm 2\%$ en standard-SCR et $\pm 4\%$ en fast-SCR.

II.3.b Tests d'oxydation de NO et NH₃

Afin d'étudier les propriétés d'oxydation des catalyseurs avant et après empoisonnement par les minéraux Na et/ou P, des tests spécifiques d'oxydation de NO et NH₃ ont été effectués. L'oxydation de NO en NO₂ est l'étape limitante pour la réaction de standard-SCR. L'oxydation de l'ammoniac par O₂ n'est pas désirée en SCR étant donné qu'elle consomme le réducteur nécessaire à la réaction, mais elle témoigne de la capacité du matériau à activer cette molécule. Les conditions des tests d'oxydation sont présentées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Conditions expérimentales des tests d'oxydation effectués sur le montage de NH₃-SCR.

Test	Température (°C)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NH ₃ (ppm)	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂	Débit total (mL.mn ⁻¹)
Oxydation NO m = 50 mg	350-500 Paliers tous les 50 °C	500	/	/	9	10	10	Comp.	250
Oxydation NH ₃ m = 50 mg	300-500 Paliers tous les 50 °C	/	/	500	9	10	10	Comp.	250

L'exploitation des tests d'oxydation de NO se fait par le calcul du pourcentage de NO oxydé en NO₂ selon l'équation suivante :

$$Oxydation de NO en NO_2 (\%) = \frac{NO_2_{sortie}}{NO_{entrée}} * 100$$

Pour l'oxydation de NH₃, les grandeurs issues des tests sont :

- Le pourcentage de NH₃ transformé en NO :

$$NO formé (\%) = \frac{NO_{sortie}}{NH_3_{entrée}} * 100$$

- Le pourcentage de NH₃ transformé en NO₂ :

$$NO_2 \text{ formé } (\%) = \frac{NO_2 \text{ sortie}}{NH_3 \text{ entrée}} * 100$$

- Le pourcentage de NH₃ restant :

$$NH_3 \text{ restant } (\%) = \frac{NH_3 \text{ sortie}}{NH_3 \text{ entrée}} * 100$$

- Le pourcentage de NH₃ transformé en N₂ :

$$N_2 \text{ formé } (\%) = 100 - (NH_3 \text{ restant } (\%) + NO_2 \text{ formé } (\%) + NO \text{ formé } (\%))$$

La présence de N₂O n'a pas été observée pendant le test d'oxydation.

II.4 Résultats préliminaires concernant les différents lots de catalyseurs non empoisonnés

Le but de cette partie est d'évaluer les performances en NH₃-SCR des deux familles de catalyseurs servant de référence pour la suite de l'étude : Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER.

Les tests catalytiques ont été réalisés en standard (NO_x/NO_x = 0) et fast-SCR (NO_x/NO_x = 0,5), les masses de catalyseurs mises en jeu sont respectivement de 50 et 15 mg comme indiqué dans la partie II.3.a afin de ne pas avoir des conversions trop élevées en fast-SCR.

II.4.a Famille Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Pour cette famille d'échantillon, deux lots de catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé ont été testés : Cu(2,5%)/FER et Cu(2,8%)/FER.

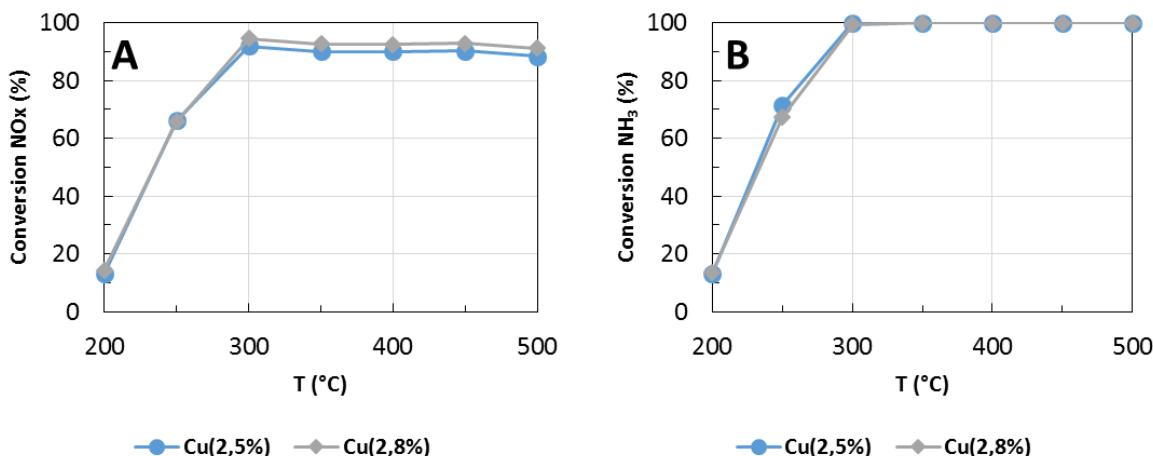


Figure II-9 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) sur Cu(2,5%)/FER et Cu(2,8%)/FER en standard-SCR.

Comme illustré en Figure II-9, pour les deux catalyseurs, la conversion des NO_x en standard-SCR reste limitée à basse température et atteint son maximum à 300 °C. Aux températures inférieures à 300 °C, la conversion de l'ammoniac est égale ou légèrement supérieure (2-3 %) à celle des NO_x. Dès 300 °C, la conversion de l'ammoniac est totale. Pour les deux lots, la concentration en N₂O maximale émise est de 2 ppm. On peut constater que, malgré la teneur en cuivre légèrement différente, les conversions des NO_x et de NH₃ sont comparables.

La conversion des NO_x a aussi été mesurée pour ces catalyseurs en condition de fast-SCR (Figure II-10). Comme attendu, la conversion en fast-SCR est supérieure à celle en standard-SCR, ceci est d'autant plus significatif que la masse de catalyseur est 3,3 fois plus faible. Comme en standard-SCR, la conversion de l'ammoniac est égale à celle des NO_x aux températures inférieures à 300 °C puis

totale pour les températures supérieures. Pour les deux lots, au maximum 4 ppm de N₂O sont détectés lors du test en fast-SCR.

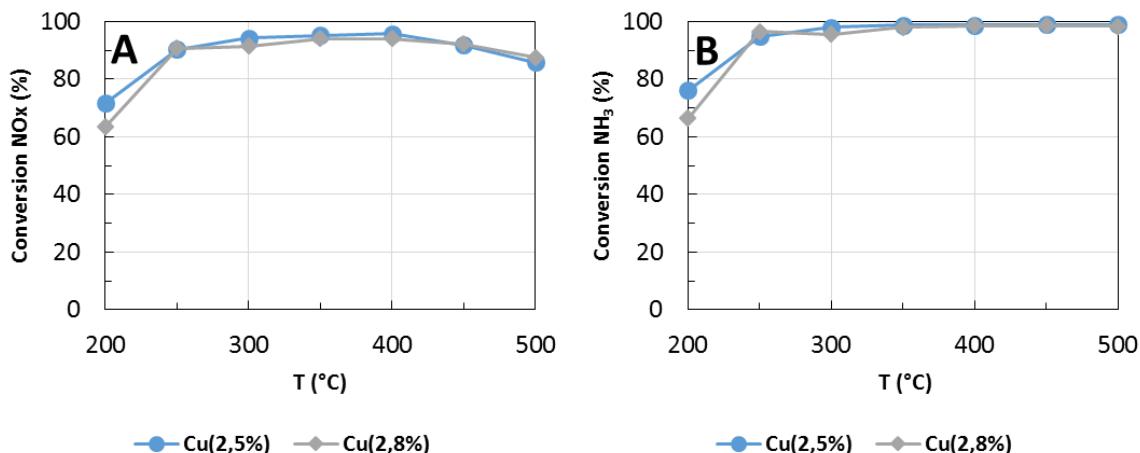


Figure II-10 : Conversion des NO_x (A) et de NH₃ (B) pour Cu(2,5%)/FER et Cu(2,8%)/FER en fast-SCR.

En fast-SCR, à haute température (> 400 °C), contrairement à ce qui a été observé en standard-SCR, une légère baisse de la conversion des NO_x est observée. Dans la mesure où la conversion de NH₃ reste totale, cette baisse de conversion des NO_x est attribuée à une compétition avec l'oxydation de NH₃ par O₂. Comme en standard-SCR, pour les deux teneurs en cuivre, les conversions obtenues sont similaires. Le seul écart significatif de conversion a été enregistré à 200 °C, avec une différence de conversion de 7 %.

Pour conclure, malgré une légère différence de conversion entre les deux lots de catalyseurs, les mêmes tendances sont observées : une conversion des NO_x limitée aux températures inférieures à 300 °C, avec une conversion de l'ammoniac égale ou légèrement supérieure à celle des NO_x. Aux températures supérieures à 300 °C, la conversion de l'ammoniac est totale. La désactivation des deux lots de catalyseurs selon les poisons pourra donc être comparée.

II.4.b Famille Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Cette famille de catalyseur Cu(ER)/FER contient quatre matériaux référence de teneurs en Cu similaires ou variables : Cu(6,1%) lot 1, Cu(6,1%) lot 2, Cu(7,4%) et Cu(8,0%). Ces différents catalyseurs contenant du CuO ont été testés en standard et en fast-SCR comme présenté en Figure II-11.

La conversion maximale est obtenue à 300 °C en standard comme en fast-SCR. La baisse de conversion à plus haute température peut s'expliquer par la compétition entre les réactions de SCR et l'oxydation de l'ammoniac par O₂, la conversion de l'ammoniac étant totale des 300 °C (annexe I.1).

Figure 1). Pour tous les catalyseurs, la concentration maximale de N₂O détectée est de 5 ppm pour les tests en standard-SCR et 9 ppm pour les tests en fast-SCR.

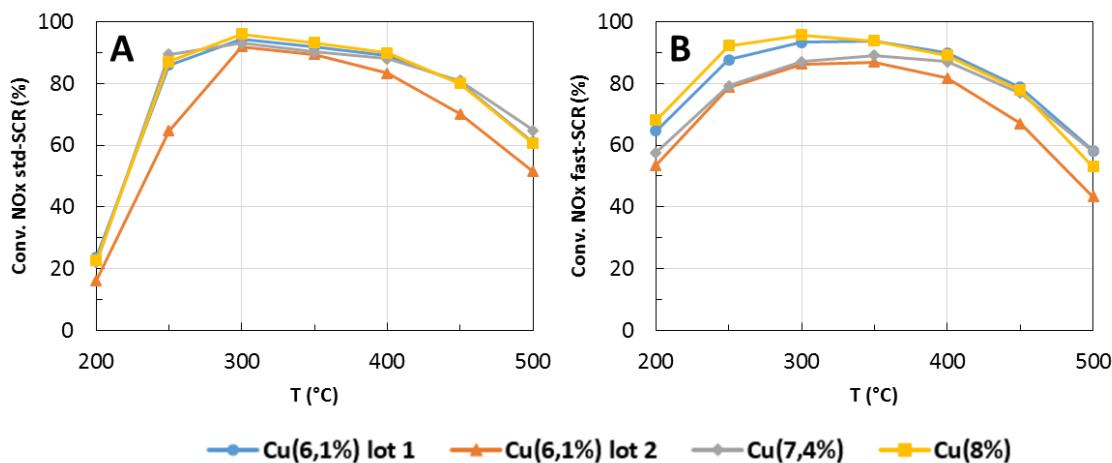


Figure II-11 : Tests catalytiques en standard (A) et en fast-SCR (B) sur Cu(6,1%) lot 1 et 2, Cu(7,4%) et Cu(8%).

Globalement, en standard, comme en fast-SCR, le catalyseur contenant 6,1% de cuivre du 2^d lot a une activité catalytique plus faible que les autres catalyseurs, et en particulier en conditions de standard-SCR. Cela peut s'expliquer par un dépôt différent de cuivre entre ces différents catalyseurs : particules de cuivre de taille plus ou moins importante, à l'intérieur ou à l'extérieur de la structure de la zéolithe.

Pour conclure, malgré une légère différence de conversion, plus marquée pour Cu(6,1%)/FER lot 2, les mêmes tendances sont observées : une conversion des NO_x limitée aux températures inférieures à 250 °C, avec une conversion de l'ammoniac égale ou légèrement supérieure à celle des NO_x. Aux températures supérieures à 350 °C, la conversion des NO_x chute alors que la conversion de l'ammoniac est totale.

Références

- [1] G. Delahay, D. Valade, A. Guzmán-Vargas, et B. Coq, « Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55, n° 2, p. 149-155, janv. 2005.
- [2] R. Martínez-Franco, M. Moliner, et A. Corma, « Direct synthesis design of Cu-SAPO-18, a very efficient catalyst for the SCR of NOx », *Journal of Catalysis*, vol. 319, p. 36-43, nov. 2014.
- [3] S. Shwan, R. Nedyalkova, J. Jansson, J. Korsgren, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Influence of Hydrothermal Ageing on NH₃-SCR Over Fe-BEA—Inhibition of NH₃-SCR by Ammonia », *Topics in Catalysis*, vol. 56, n° 1-8, p. 80-88, mai 2013.
- [4] D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, et W. S. Epling, « NH₃-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading », *Catalysis Today*, vol. 231, p. 64-74, août 2014.
- [5] M. Berggrund, H. H. Ingelsten, M. Skoglundh, et A. E. C. Palmqvist, « Influence of Synthesis Conditions for ZSM-5 on the Hydrothermal Stability of Cu-ZSM-5 », *Catalysis Letters*, vol. 130, n° 1-2, p. 79-85, juin 2009.
- [6] Y. Kuroda, T. Okamoto, R. Kumashiro, Y. Yoshikawa, et M. Nagao, « Microwave-assisted simple ion-exchange of ZSM-5-type zeolites with copper ions and their specific adsorption properties for N₂ molecules at room temperature », *Chem. Commun.*, n° 16, p. 1758-1759, juill. 2002.
- [7] Y. M. Zhukov *et al.*, « Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 224, p. 415-419, avr. 2016.
- [8] M. Ajmal, A. Hussain Khan, S. Ahmad, et A. Ahmad, « Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes », *Water Research*, vol. 32, n° 10, p. 3085-3091, oct. 1998.
- [9] Albrecht T.W, Addai-Mensah J, et Fornasiero D, « Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution », présenté à CHEMCA 2011: Engineering a Better World, Australie, 2011.
- [10] I. Lezcano-Gonzalez *et al.*, « Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) systems », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 154–155, p. 339-349, juill. 2014.
- [11] K. Xie, K. Leistner, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, et L. Olsson, « Influence of phosphorus on Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NOx by ammonia », *Catalysis Today*, juill. 2017.
- [12] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis, France: EDP sciences, 2006.
- [13] C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, et G. Delahay, « Characterisation of CuMFI catalysts by temperature programmed desorption of NO and temperature programmed reduction. Effect of the zeolite Si/Al ratio and copper loading », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 12, n° 2–3, p. 249-262, juin 1997.
- [14] C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, et G. Delahay, « NO TPD and H₂-TPR studies for characterisation of CuMOR catalysts. The role of Si/Al ratio, copper content and cocation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, n° 3–4, p. 261-272, déc. 1997.
- [15] R. Bulánek, B. Wichterlová, Z. Sobalík, et J. Tichý, « Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, n° 1, p. 13-25, avr. 2001.
- [16] G. Delahay, B. Coq, et L. Brousseau, « Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged beta zeolites », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 12, n° 1, p. 49-59, mai 1997.
- [17] T. E. Hoost, K. A. Laframboise, et K. Otto, « NO adsorption on Cu-ZSM-5: assignment of IR band at 2133 cm⁻¹ », *Catal Lett*, vol. 33, n° 1-2, p. 105-116, mars 1995.

- [18] T. Cheung, S. K. Bhargava, M. Hobday, et K. Foger, « Adsorption of NO on Cu Exchanged Zeolites, an FTIR Study: Effects of Cu Levels, NO Pressure, and Catalyst Pretreatment », *Journal of Catalysis*, vol. 158, n° 1, p. 301-310, janv. 1996.
- [19] G. Spoto *et al.*, « Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 3, n° 2, p. 151-172, févr. 1994.
- [20] J. W. London et A. T. Bell, « Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide », *Journal of Catalysis*, vol. 31, n° 1, p. 32-40, oct. 1973.
- [21] J. Valyon et W. K. Hall, « Studies of the surface species formed from nitric oxide on copper zeolites », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, n° 6, p. 1204-1212, févr. 1993.
- [22] K. I. Hadjiivanov, « Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy », *Catalysis Reviews*, vol. 42, n° 1-2, p. 71-144, mai 2000.
- [23] C. Henriques *et al.*, « An FT-IR study of NO adsorption over Cu-exchanged MFI catalysts: Effect of Si/Al ratio, copper loading and catalyst pre-treatment », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, n° 1, p. 79-95, mars 1998.
- [24] Mickaël Rivallan, Gabriele Ricchiardi, Silvia Bordiga, et Adriano Zecchina, « Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO₂, NO, N₂O) on Fe-zeolites », *J. Catal.*, vol. 264, p. 104-116, 2009.
- [25] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J.L. Freysz, et J.C. Lavalle, « FT-IR study of NO + O₂ co-adsorption on H-ZSM-5: re-assignment of the 2133 cm⁻¹ band to NO⁺ species », *Catalysis Letters*, vol. 52, p. 103-108, 1998.
- [26] G. Mul, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, et J.A. Moulijn, « NO Adsorption on Ex-Framework [Fe,X]MFI Catalysts: Novel IR Bands and Evaluation of Assignments », *Catalysis Letters*, vol. 80, p. 129-138, 2002.
- [27] M. Tortorelli, K. Chakarova, L. Lisi, et K. Hadjiivanov, « Disproportionation of associated Cu²⁺ sites in Cu-ZSM-5 to Cu⁺ and Cu³⁺ and FTIR detection of Cu³⁺(NO)_x (x=1, 2) species », *Journal of Catalysis*, vol. 309, n° Supplement C, p. 376-385, janv. 2014.
- [28] A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer, et A. T. Bell, « An Infrared Study of NO Decomposition over Cu-ZSM-5 », *Journal of Catalysis*, vol. 157, n° 2, p. 592-602, déc. 1995.
- [29] H. Yahiro et M. Iwamoto, « Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO_x reaction », *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, n° 1, p. 163-181, déc. 2001.
- [30] 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 SituFTIR Investigation », *Journal of Catalysis*, vol. 164, n° 1, p. 232-245, nov. 1996.
- [31] K. Chakarova et K. Hadjiivanov, « FTIR study of N₂ and CO adsorption on H-D-FER », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 177, p. 59-65, sept. 2013.
- [32] B. de Ménorval, P. Ayrault, N. S. Gnep, et M. Guisnet, « Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal », *Journal of Catalysis*, vol. 230, n° 1, p. 38-51, févr. 2005.
- [33] M. Trombetta *et al.*, « FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis: III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂-Al₂O₃ System », *Journal of Catalysis*, vol. 179, n° 2, p. 581-596, oct. 1998.
- [34] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, et P. Sarv, « Determination and properties of acid sites in H-ferrierite: A comparison of ferrierite and MFI structures », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 24, n° 4-6, p. 223-233, nov. 1998.
- [35] J. Datka, B. Gil, et A. Kubacka, « Acid properties of NaH-mordenites: Infrared spectroscopic studies of ammonia sorption », *Zeolites*, vol. 15, n° 6, p. 501-506, août 1995.
- [36] H. Kosslick *et al.*, « Acid properties of ZSM-20-type zeolite », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 90, n° 18, p. 2837, 1994.

- [37] S. Elzey, A. Mubayi, S. C. Larsen, et V. H. Grassian, « FTIR study of the selective catalytic reduction of NO₂ with ammonia on nanocrystalline NaY and CuY », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 285, n° 1–2, p. 48-57, avr. 2008.
- [38] F. Poignant, J. Saussey, J.-C. Lavalle, et G. Mabilon, « In situ FT-IR study of NH₃ formation during the reduction of NOx with propane on H/Cu-ZSM-5 in excess oxygen », *Catalysis Today*, vol. 29, n° 1, p. 93-97, mai 1996.
- [39] F. Poignant, J. Saussey, J.-C. Lavalle, et G. Mabilon, « NH₃ formation during the reduction of nitrogen monoxide by propane on H-Cu-ZSM-5 in excess oxygen », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 1, p. 89-90, janv. 1995.
- [40] A. A. Davydov et N. Sheppard, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, N.J: Wiley, 2003.

Chapitre III : Tests catalytiques des catalyseurs
empoisonnés au sodium et/ou au phosphore

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la désactivation en conversion des NO_x de catalyseurs modèles de SCR, de type zéolithe Ferrierite (FER) échangée au cuivre, après l'ajout séparé ou simultané de sodium et de phosphore. Ces ajouts de minéraux ont été réalisés par imprégnation par voie aqueuse ou éthanol. L'eau a été choisie pour simuler un départ à froid/arrêt du véhicule avec condensation de l'eau. L'éthanol (EtOH) a été utilisé afin d'étudier l'influence d'un solvant moins polaire pouvant modifier les interactions avec le catalyseur. Enfin, l'influence de l'ajout de minéraux (sodium et phosphore) sur l'efficacité DéNO_x a été étudiée pour chaque poison sur deux lots de catalyseurs présentant du cuivre majoritairement en position d'échange (noté Cu(EC)/FER) ou majoritairement extra-réseau (noté Cu(ER)/FER). Pour cela deux teneurs de cuivre ont été sélectionnées. Tous les catalyseurs synthétisés et empoisonnés sont répertoriés dans le tableau II-2 du chapitre II, partie II.1.c.

Ce chapitre est composé de quatre parties. Tout d'abord, les parties III.1 et III.2 présentent les tests catalytiques obtenus avec les échantillons modifiés par ajout de sodium et de phosphore déposés séparément. L'influence de l'imprégnation simultanée de ces deux éléments (Na et P) sur l'activité DéNO_x est ensuite décrite dans la partie III.3. Les résultats des catalyseurs Cu(EC)/FER et les catalyseurs Cu(ER)/FER sont présentés pour chaque empoisonnement et selon les deux voies de dépôts : aqueuse ou éthanol (EtOH). Enfin, la comparaison des différents empoisonnements sera réalisée dans la partie III.4 afin de comparer l'impact du sodium et du phosphore, et examiner l'interaction potentielle entre ces deux minéraux sur les propriétés catalytiques.

III.1. Empoisonnement au sodium

Cette partie présente la conversion des NO_x (de 200 à 500 °C) en fonction de la teneur en sodium. Le sodium a été ajouté par voie aqueuse ou organique sur Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER. Comme présenté dans la partie bibliographique (chapitre I.4.e.iii), la désactivation engendrée par la présence de sodium apparaît similaire en allure à celle générée par le dépôt de potassium, avec une désactivation moins forte des catalyseurs lors de l'ajout de sodium pour le même nombre de moles déposées [1]. Dans d'autres études, il a été noté que l'ajout de potassium en faible quantité entraînait la baisse de l'activité catalytique à basse température (< 300 °C). Pour des teneurs supérieures en potassium l'activité catalytique des catalyseurs est impactée à la fois à basse et haute température (> 400 °C) [2], [3].

L'ajout de sodium sur la Ferrierite sans cuivre a été réalisé afin de voir si le sodium catalyse la conversion des NO_x . En effet, ce paramètre pourrait influencer l'activité des catalyseurs Cu/FER contenant du sodium. Pour cela, l'activité catalytique du support zéolitique (sans cuivre) contenant

du sodium ($\approx 800 \mu\text{mol.g}^{-1}$) est présentée en Figure III-1 et mise en comparaison avec l'activité de la Ferrierite hydrotraitée 16 heures ne contenant ni cuivre, ni sodium. En absence de cuivre, la zéolithe présente une activité très faible, avec une conversion des NO_x n'excédant pas 10 % à 500 °C. L'ajout de sodium affecte très peu l'activité en standard-SCR avec un gain de moins de 3 points de conversion des NO_x à 500 °C. L'effet du sodium sur la conversion des NO_x est donc négligeable.

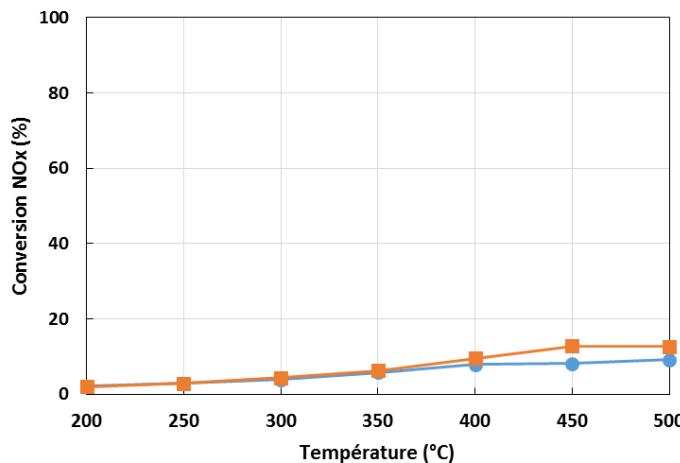


Figure III-1 : Impact du sodium sur la conversion des NO_x en standard-SCR. (●) Zéolithe hydrotraitée 16 heures, (■) zéolithe hydrotraitée 16 heures contenant $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium.

L'ensemble des matériaux, présentés dans le Tableau II-2, a ensuite été évalué dans des conditions de standard et de fast-SCR afin d'étudier l'influence du rapport NO_2/NO_x sur la désactivation d'échantillons empoisonnés par Na. Par souci de clarté, seules les courbes de conversion des NO_x et de l'ammoniac obtenues en standard-SCR sont présentées. L'ensemble des résultats, comprenant également la désactivation obtenue lors des tests en condition de fast-SCR, est par la suite rassemblé et comparé dans la partie III.1.c. Il est à noter que quelle que soit la teneur en cuivre ou la voie d'imprégnation, la concentration en N_2O n'a pas été impactée par l'ajout de sodium, avec une concentration maximale de 9 ppm de N_2O pour les catalyseurs Cu(ER)/FER en fast-SCR.

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs synthétisés ainsi que les teneurs mesurées en ICP du sodium.

	Cu (%massique)	Solvant d'imprégnation	Na (%massique)	Na ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Na				
		Référence	0	0
Cu(EC)/FER 2,8		Eau	0,45	195
			0,54	235
			1,28	560
			1,90	830
Cu(ER)/FER 6,1		Ethanol	0,39	170
			0,96	420
			1,42	620
		Référence	0	0
		Eau	0,43	190
			1,20	515
			1,38	600
			2,03	885
		Référence	0	0
		Ethanol	0,87	380
			1,52	665

III.1.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

L'analyse de l'effet du sodium est dans un premier temps présenté sur la zéolithe contenant 2,8 % de cuivre, les catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé étant les plus couramment étudiés et utilisés dans le procédé SCR. Ce même catalyseur sera aussi utilisé pour étudier l'empoisonnement par le phosphore.

- Empoisonnement par le sodium par voie aqueuse

L'impact de la teneur en sodium sur la conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR est présenté en Figure III-2. La conversion des NO_x en fonction de la température, pour les plus hautes teneurs en sodium, présente une forme de « cloche » en fonction de la température. Pour les teneurs inférieures à $300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de Na, l'activité catalytique varie peu à basse température ($< 300^\circ\text{C}$) avec une baisse d'environ 5 % de la conversion des NO_x à 250°C . Pour les teneurs supérieures, la conversion des NO_x et de l'ammoniac chute brutalement à basse température.

Pour l'activité catalytique à haute température ($> 450^\circ\text{C}$), la conversion des NO_x diminue dès la première teneur en sodium, mais la conversion de l'ammoniac reste proche de 100 % pour toutes les

teneurs en sodium évaluées. Il est possible de conclure que la compétition entre l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène et la réduction des NO_x est plus favorable à l'oxydation de NH₃ après ajout de sodium. Finalement, comme attendu au regard des résultats de la littérature [1], [4], la conversion des NO_x diminue après ajout du sodium.

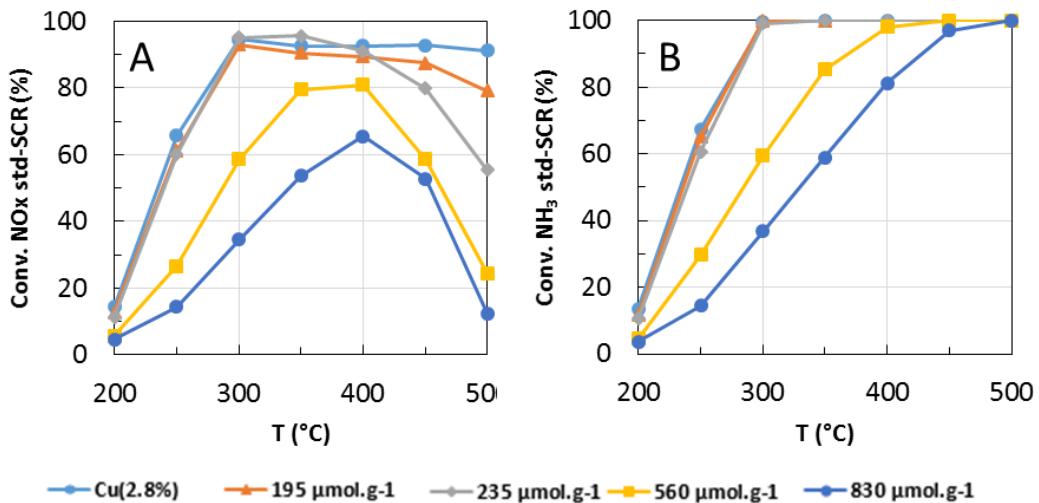


Figure III-2 : Conversion des NO_x et de NH₃ en standard-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de sodium par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x, (B) conversion de NH₃.

- Empoisonnement par le sodium par voie éthanol

Les conversions des NO_x et de NH₃ obtenues avec les échantillons modifiés par le sodium imprégné dans l'éthanol sont présentées en Figure III-3.

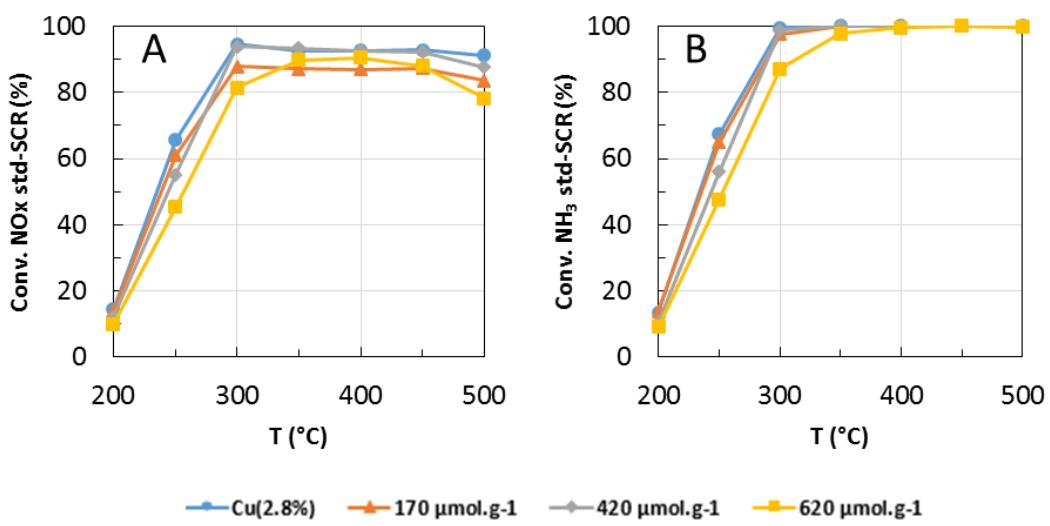


Figure III-3 : Conversion des NO_x et de NH₃ en standard-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de sodium par voie éthanol. (A) conversion des NO_x, (B) conversion de NH₃.

Pour toutes les températures supérieures à 300 °C, les conversions des NO_x et de l'ammoniac varient peu. A plus basse température (250 °C), des variations plus importantes de conversion sont visibles

en comparaison des changements de conversion à haute température ($T > 300^\circ\text{C}$). Ce comportement est nettement observable pour le matériau le plus chargé en Na ($620 \mu\text{mol.g}^{-1}$). La conversion des NO_x à 250°C est de 45 % contre 66 % avant ajout de sodium. A 500°C , elle est de 78 % après ajout du sodium contre 91 % pour le catalyseur non sodé. A basse température ($< 300^\circ\text{C}$) la conversion de l'ammoniac est égale à celles de NO_x . A partir de 300°C , la conversion de l'ammoniac est supérieure à celle des NO_x , et est totale à partir de 400°C quelle que soit la teneur en sodium.

Par comparaison avec l'ajout de Na par voie aqueuse (Figure III-2), l'ajout de sodium par voie éthanol impacte différemment l'activité en réduction des NO_x des matériaux, avec un empoisonnement moins marqué.

III.1.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

L'influence de l'ajout de sodium sur un catalyseur de type Cu/FER présentant du CuO est étudié ci-après. Pour cette étude, deux lots de catalyseurs contenant chacun 6,1 % de cuivre ont été préparés. Bien que ces deux lots contiennent la même quantité massique de cuivre, la conversion initiale est un peu différente (cf. chapitre II.4.b). Un des lots contenant du cuivre extra-réseau a été utilisé pour étudier l'impact de la désactivation catalytique par le sodium imprégné par voie aqueuse (noté Cu(6,1%)/FER-H₂O). Le second lot a été utilisé afin d'étudier la désactivation des catalyseurs lors de l'imprégnation du sodium par voie éthanol (noté Cu(6,1%)/FER-EtOH).

- Empoisonnement par le sodium par voie aqueuse

Les résultats des tests catalytiques en standard-SCR sont présentés en Figure III-4 pour le catalyseur Cu(6,1%)/FER-H₂O avant et après ajout de sodium. La désactivation reste limitée jusqu'à une concentration en sodium de $515 \mu\text{mol.g}^{-1}$. A 250°C , la baisse de conversion est de 6 et 9 points pour respectivement 190 et $515 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium. Pour les teneurs supérieures, l'activité chute de façon significative, pour atteindre une conversion égale à 30 % à 300°C pour une teneur en sodium de $885 \mu\text{mol.g}^{-1}$ contre 99 % pour le catalyseur non sodé. La conversion de l'ammoniac à basse température est similaire à celle observée pour la conversion des NO_x , traduisant une stœchiométrie 1 : 1 faisant intervenir une réaction de type standard ou fast-SCR.

A haute température, la conversion des NO_x diminue avec la teneur en sodium, mais la conversion de l'ammoniac reste toujours élevée. Cette réactivité suggère à nouveau une compétition entre l'oxydation de l'ammoniac et la réduction des NO_x en faveur de l'oxydation de l'ammoniac, comme ce qui a été observé pour l'empoisonnement par voie aqueuse de Cu(2,8%)/FER.

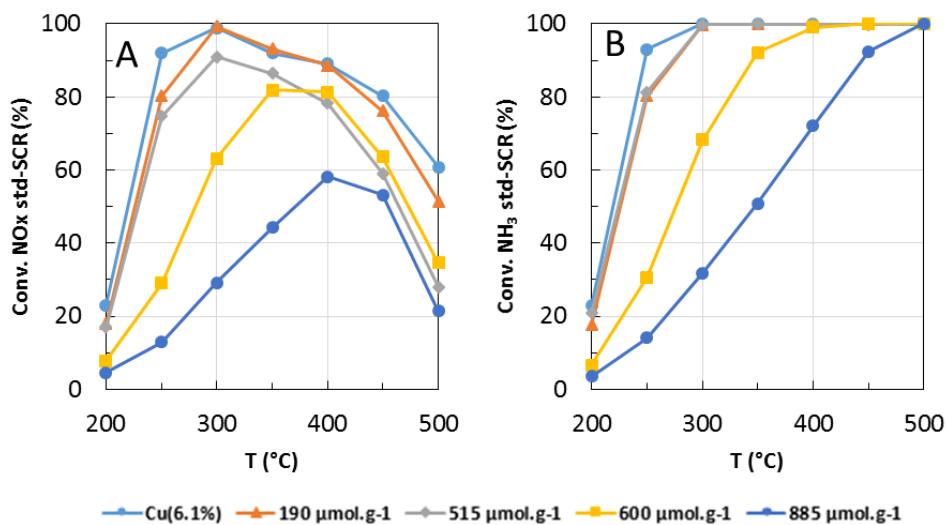


Figure III-4 : Conversion des NO_x et de NH₃ en standard-SCR de Cu(6,1%)/FER-H₂O avant et après ajout de sodium par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x, (B) conversion de NH₃.

- Empoisonnement par le sodium par voie éthanol

Les résultats des tests catalytiques réalisés en condition de standard-SCR après ajout de sodium par voie éthanol pour Cu(6,1%)/FER-EtOH sont présentés Figure III-5. Rappelons que l'activité initiale du matériau synthétisé pour cette étude diffère de celle du catalyseur utilisé pour l'étude précédente, bien que ces deux échantillons présentent une quantité de cuivre similaire. Il sera vu dans le chapitre suivant, présentant les caractérisations des catalyseurs, que ces deux matériaux (Cu(6,1%)/FER-H₂O et Cu(6,1%)/FER-EtOH) possèdent, avant ajout de sodium, un pourcentage de cuivre extra-réseau ou une capacité d'adsorption de l'ammoniac différents.

A basse température (≤ 300 °C), la conversion diminue avec les ajouts de Na, avec toujours une conversion de l'ammoniac similaire à la conversion des NO_x jusqu'à 300 °C. A haute température (> 400 °C), la conversion des NO_x reste stable, et la conversion de l'ammoniac est totale. On constate une désactivation de l'activité catalytique à basse température, la conversion à 250 °C baissant de 32 points de conversion après ajout de 665 μmol.g⁻¹ de Na. A 500 °C, la conversion des NO_x reste égale à 50 % et la conversion de NH₃ est totale quelle que soit la teneur en sodium.

Enfin, pour des teneurs en Na similaires, l'imprégnation par voie éthanol semble de nouveau conduire à une désactivation moins marquée que l'ajout de Na par voie aqueuse.

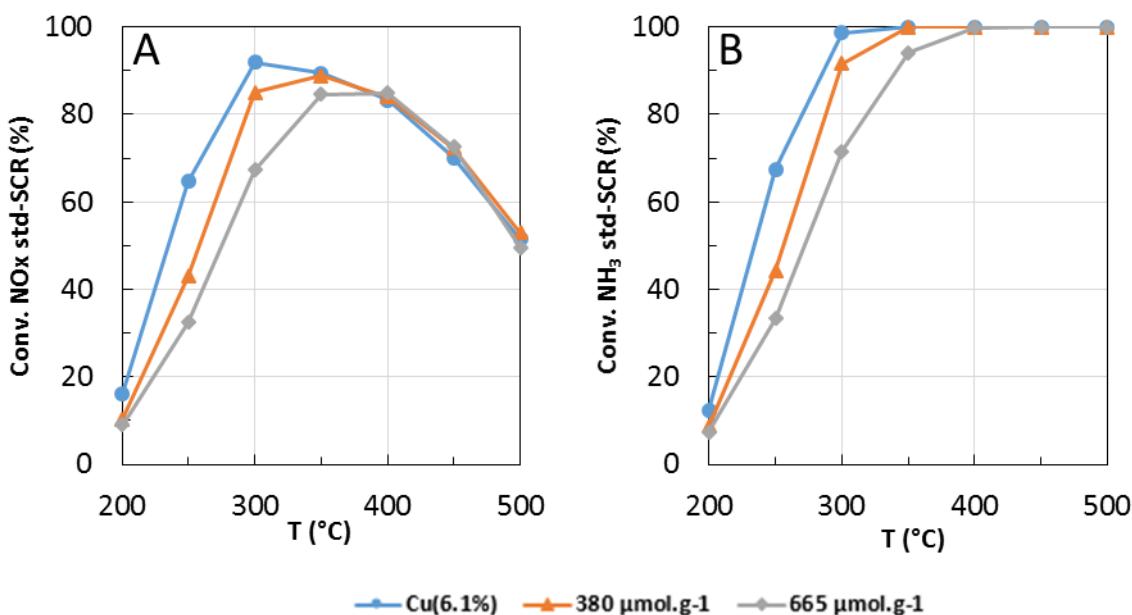


Figure III-5 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de Cu(6,1%)/FER-EtOH avant et après ajout de sodium par voie éthanol. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

III.1.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de sodium

Les activités catalytiques en standard-SCR après ajout du sodium imprégné par voie aqueuse ou éthanol sur Cu/FER ont été présentées dans les sections précédentes, pour deux teneurs en cuivre. Cette section présente une comparaison de la désactivation catalytique due au sodium pour chaque type de catalyseur (catalyseur contenant ou non du cuivre extra-réseau) et chaque solvant d'ajout du sodium (eau ou éthanol). Pour cela deux températures représentatives des résultats rencontrés ont été sélectionnées : 250 et 500 °C. Les résultats de la désactivation catalytique en fast-SCR provoquée par l'ajout de sodium sont ensuite présentés et discutés.

- Conditions de standard-SCR

La Figure III-6 présente la conversion des NO_x en standard-SCR à 250 °C (Figure III-6-A) et 500 °C (Figure III-6-B) en fonction de la teneur en sodium ajoutée et selon le type d'ajout du sodium (ajout par voie aqueuse ou éthanol).

Pour Cu(2,8%)/FER, des différences très marquées sont observables selon le solvant utilisé lors de l'imprégnation au sodium. A 250 °C, les conversions des NO_x sont similaires pour les premières teneurs d'ajout de sodium par voie aqueuse ou éthanol, puis elles décroissent de manière plus importante pour l'empoisonnement par voie aqueuse. A 500 °C (Figure III-6-B), alors que la conversion des NO_x décroît de façon significative lorsque le sodium a été imprégné dans l'eau, avec une baisse d'environ 80 points de conversion après ajout de 830 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium, la conversion des NO_x reste relativement stable après ajout du sodium par voie éthanol. En effet, la conversion des

NO_x diminue d'environ 10 point de conversion pour $620 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium imprégnés dans EtOH. Malgré les différences d'activité catalytique des catalyseurs de référence contenant du cuivre extraréseau, les mêmes conclusions que pour Cu(2,8%)/FER peuvent être tirées : la désactivation est plus faible après ajout de sodium par voie éthanol, en particulier à 500°C .

Si l'on compare la désactivation des catalyseurs selon leurs teneurs en cuivre :

- Pour l'ajout de sodium par voie aqueuse, à 250°C , la conversion diminue dès les premières teneurs en sodium et chute après $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium pour les deux teneurs en cuivre. A 500°C la conversion chute dès la première teneur en sodium ($\approx 200 \mu\text{mol.g}^{-1}$) pour les deux teneurs en cuivre. De plus, en standard-SCR à 250°C et 500°C , on peut noter qu'à partir d'environ $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium pour l'empoisonnement par voie aqueuse, la conversion est la même pour Cu(2,8%)/FER et Cu(6,1%)/FER, alors que la conversion des NO_x initiale est différente.
- L'ajout de sodium par voie éthanol apparaît affecter principalement l'activité à basse température pour les deux teneurs en cuivre. Pour des teneurs proches de $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$ en sodium, la conversion à haute température ne varie pas pour Cu(6,1%)/FER-EtOH et baisse de 10 points de conversion pour Cu(2,8%)/FER.

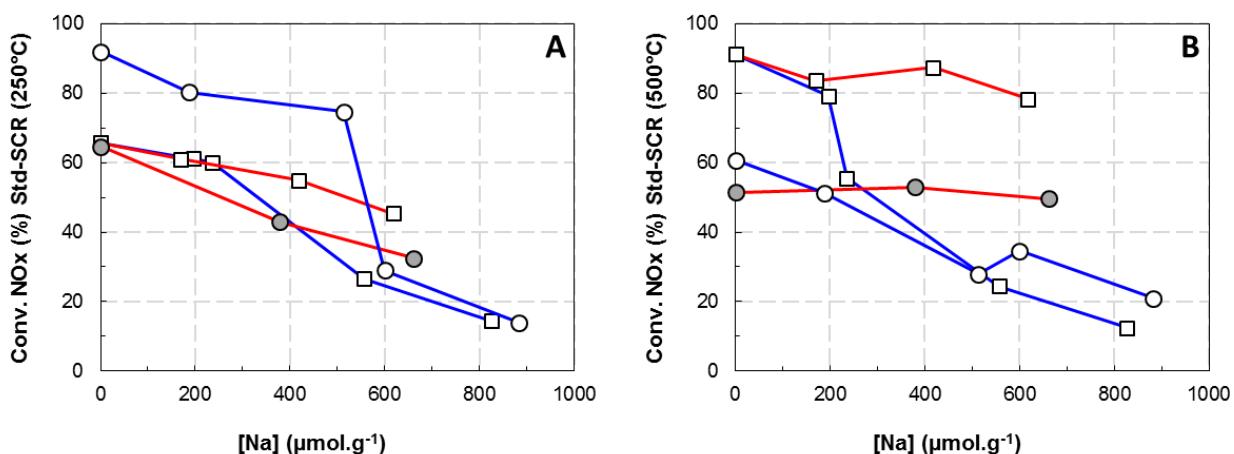


Figure III-6 : Effet de la teneur en sodium et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu/FER en standard-SCR à 250°C (A) et 500°C (B). □ : Cu(2,8%)/FER; ○ : Cu(6,1%)/FER-H₂O; ● : Cu(6,1%)/FER-EtOH. (Na imprégné dans l'eau : courbe bleue, Na imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

- Conditions de fast-SCR

Les tests catalytiques ont également été effectués en condition de fast-SCR ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$). Pour rappel, les tests en fast-SCR ont été réalisés avec 15 mg de catalyseur contre 50 mg de catalyseur en standard-SCR à débit total constant (250 mL.mn^{-1}) afin de ne pas avoir une conversion trop élevée sur toute la gamme de température étudiée et ainsi pouvoir observer une éventuelle désactivation. Les

résultats à 250 °C et 500 °C sont présentés en Figure III-7. La conversion sur toute la gamme de température est disponible en annexe 2.a.

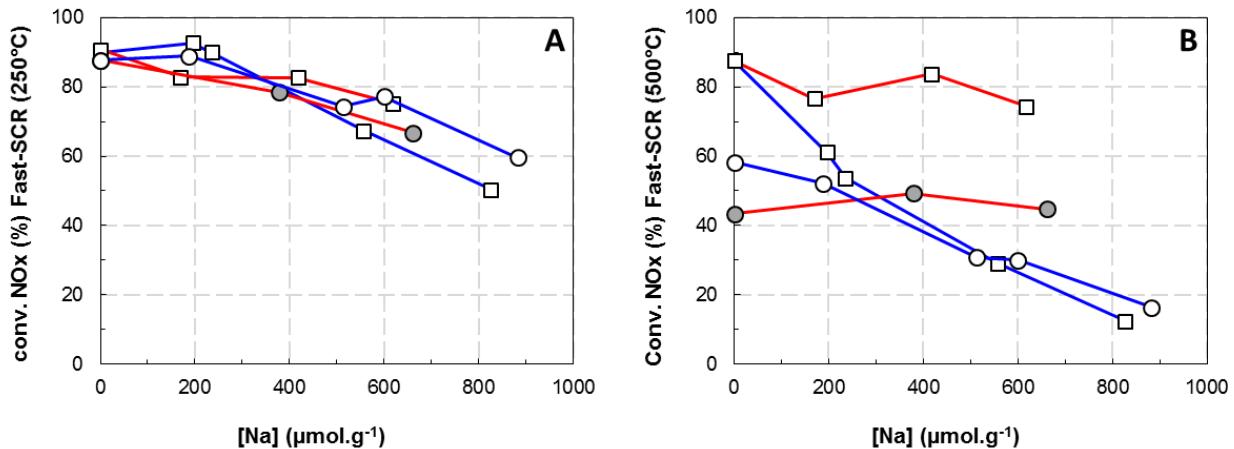


Figure III-7 : Effet de la teneur en sodium et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu/FER en fast-SCR à 250 °C (A) et 500 °C (B). □ : Cu(2,8%)/FER/FER; ○ : Cu(6,1%)/FER-H₂O; ● : Cu(6,1%)/FER-EtOH. (Na imprégné dans l'eau : courbe bleue, Na imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

- A basse température, la désactivation est plus faible lorsque le sodium a été imprégné par voie éthanol que par voie aqueuse. Peu de variations de conversion à haute température sont observées après l'imprégnation du sodium dans l'éthanol ;
- La conversion baisse sur toute la gamme de température après l'imprégnation du sodium par voie aqueuse, avec une conversion des NO_x en forme de « cloche » (comme visible en annexe 2.a, Figure 2 et Figure 4).

La désactivation en fast-SCR est donc similaire à celle observée en standard-SCR.

Finalement, il a été observé que la désactivation est moins marquée lors des ajouts de sodium par voie éthanol, en particulier à haute température. On peut donc supposer que le sodium n'interagit pas avec le catalyseur de manière identique lors des deux types d'imprégnation du sodium.

Différentes hypothèses peuvent expliquer la désactivation des catalyseurs, telles que :

- une baisse de l'acidité ;
- un changement des propriétés RedOx, qui peuvent être dues à un changement d'état du cuivre ;
- un bouchage des pores de la zéolithe ;
- une perte de la structure zéolitique.

L'étude des propriétés physico-chimiques des échantillons, en particulier en fonction des deux types d'empoisonnement, devrait permettre d'identifier plus facilement l'impact du sodium sur la conversion des NO_x. En effet, si une propriété varie à la fois pour l'empoisonnement par voie

aqueuse et éthanol, celle-ci peut être responsable de la baisse d'activité à basse température. Au contraire, si une propriété des catalyseurs ne varie que pour l'empoisonnement par voie aqueuse, elle est susceptible d'expliquer la désactivation observée à haute température.

Les catalyseurs seront finement caractérisés afin d'observer l'impact du dépôt de sodium (par H₂O/EtOH). L'étude des propriétés RedOx, acides, texturales et structurales des catalyseurs sont présentées dans le chapitre IV suivant.

III.2. Empoisonnement au phosphore

Cette partie de l'étude porte sur l'impact de la teneur en phosphore sur l'activité DéNO_x de catalyseurs Cu/FER selon la voie d'imprégnation. Une démarche similaire à celle présentée pour le dépôt de Na a été entreprise. Ainsi, deux teneurs en cuivre sont étudiées afin de déterminer l'impact du dépôt de phosphore sur un catalyseur présentant soit du cuivre majoritairement en position d'échange (Cu(2,8%)/FER qui est le même lot de zéolithe que celle utilisée pour l'empoisonnement au sodium) soit du CuO (Cu(7,4%)/FER). Les teneurs en phosphore déposées sur les catalyseurs sont comprises entre 150 et 915 µmol.g⁻¹, soit des teneurs similaires à celles qui ont été déposées pour l'empoisonnement au sodium. Les différents catalyseurs testés sont répertoriés dans le Tableau III-2.

Comme pour la partie précédente, seuls les résultats en standard-SCR seront détaillés. L'ensemble des résultats, incluant ceux obtenus en fast-SCR seront comparés dans la partie III.2.c. Les courbes de conversion obtenues en fast-SCR entre 200 °C et 500 °C sont disponibles en annexe 2.b.

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs synthétisés ainsi que les teneurs mesurées en ICP du phosphore.

	Cu (%massique)	Solvant d'imprégnation	P (%massique)	P ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
P				
Cu(EC)/FER	2,8	<i>Référence</i>	0	0
			0,53	170
			0,89	290
		Eau	1,48	480
			1,74	560
			2,25	750
		Ethanol	0,47	150
Cu(ER)/FER	7,4		1,49	480
			2,25	725
		<i>Référence</i>	0	0
			1,44	465
		Eau	2,83	915
			1,35	435
		Ethanol	1,74	560
			2,45	790

Dans un premier temps, l'activité du support zéolitique contenant du phosphore ($800 \mu\text{mol.g}^{-1}$) sans cuivre est comparée à l'activité de la Ferrierite hydrotraitée 16 heures ne contenant pas de cuivre. Les résultats présentés Figure III-8 montrent que les conversions des NO_x sont très faibles pour les zéolithes contenant ou non du phosphore, l'effet du phosphore sur la conversion des NO_x est donc négligeable.

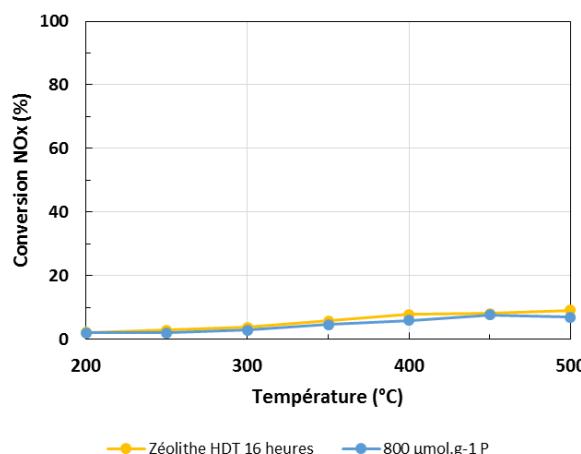


Figure III-8 : Conversion des NO_x en standard-SCR sur la Ferrierite hydrotraitée 16 heures (●) et sur la Ferrierite hydrotraitée 16 heures contenant $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore (○).

III.2.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

L'effet du phosphore sur la conversion des NO_x et de NH_3 mesurée en standard-SCR est présenté dans les sections suivantes en fonction du solvant utilisé pour l'imprégnation du phosphore pour la zéolithe contenant 2,8 % de cuivre. Le catalyseur Cu(2,8%)/FER est le même que celui ayant été empoisonné pour étudier l'influence du sodium. L'ajout de phosphore sur ce matériau pour les deux voies d'empoisonnement n'a pas impacté la concentration en N_2O .

- Empoisonnement par le phosphore par voie aqueuse

Après avoir introduit différentes teneurs de phosphore par voie aqueuse (de 170 à 750 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), les différents échantillons ont été testés en standard-SCR. Les résultats sont présentés Figure III-9.

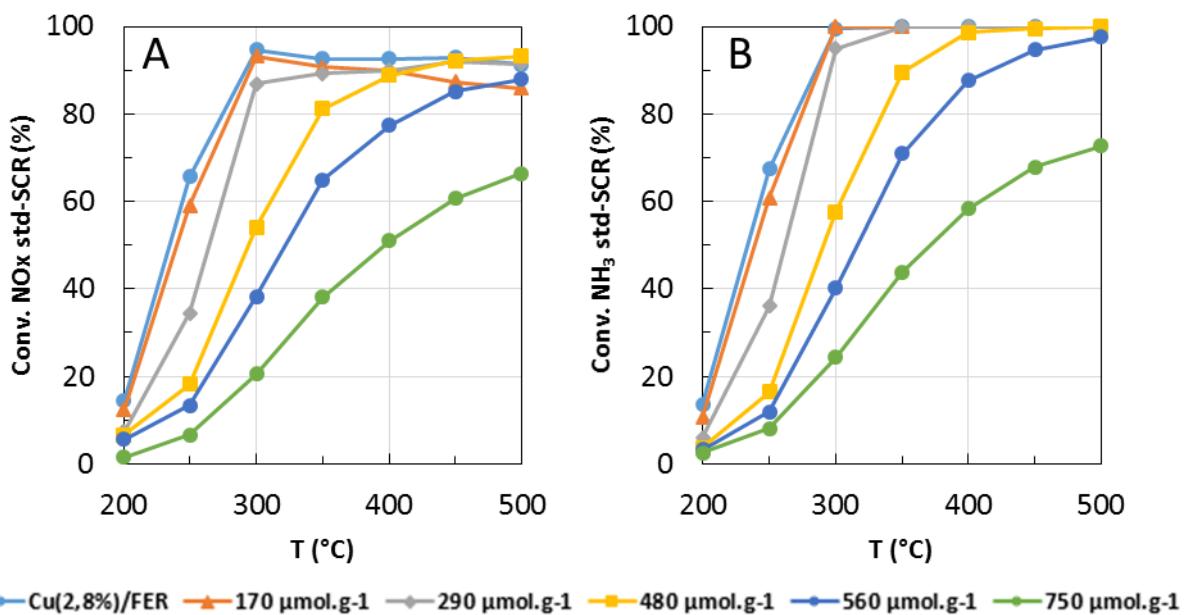


Figure III-9 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

Aux températures inférieures à 300 °C, l'activité catalytique diminue peu pour 170 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore (la conversion des NO_x chute de 6 points à 250 °C), puis l'activité à basse température chute de façon significative jusqu'à environ 8 % de conversion des NO_x à 250 °C pour 750 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore. À haute température (> 400 °C), aucune baisse de conversion n'est observable jusqu'à 480 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore car les conversions restent proches de 100 %. Pour les teneurs supérieures, l'activité de conversion des NO_x diminue progressivement sur toute la gamme de température. L'effet est similaire pour la conversion de l'ammoniac qui, aux hautes teneurs en phosphore, diminue également. On constate donc une chute plus significative des propriétés RedOx du catalyseur par rapport à l'empoisonnement au sodium où la conversion de l'ammoniac reste totale à 500 °C. Cependant, pour l'empoisonnement au phosphore la conversion de l'ammoniac reste

toujours légèrement plus élevée que la conversion des NO_x : entre 5 et 6 % de conversion d'ammoniac supplémentaire par rapport à la conversion des NO_x entre 400 et 500 °C, signe d'une faible compétition entre l'oxydation de NH_3 par l'oxygène et la réduction des NO_x .

- Empoisonnement par le phosphore par voie éthanol

L'ajout de phosphore par voie éthanol a également été effectué sur Cu(2,8%)/FER. Les tendances pour la désactivation en standard-SCR sont présentées en Figure III-10.

Pour la première teneur en phosphore ($150 \mu\text{mol.g}^{-1}$) aucune désactivation n'est observée sur toute la gamme de température, puis pour les teneurs supérieures une baisse d'activité de conversion des NO_x et de l'ammoniac est observée à basse température. La conversion des NO_x à 300 °C passe de 95 % pour le catalyseur sans phosphore à 41 % pour le catalyseur contenant $725 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de P. A haute température (> 400 °C) aucune désactivation n'est observable pour les teneurs étudiées, la conversion des NO_x avoisinant 90 % pour toutes les teneurs en phosphore.

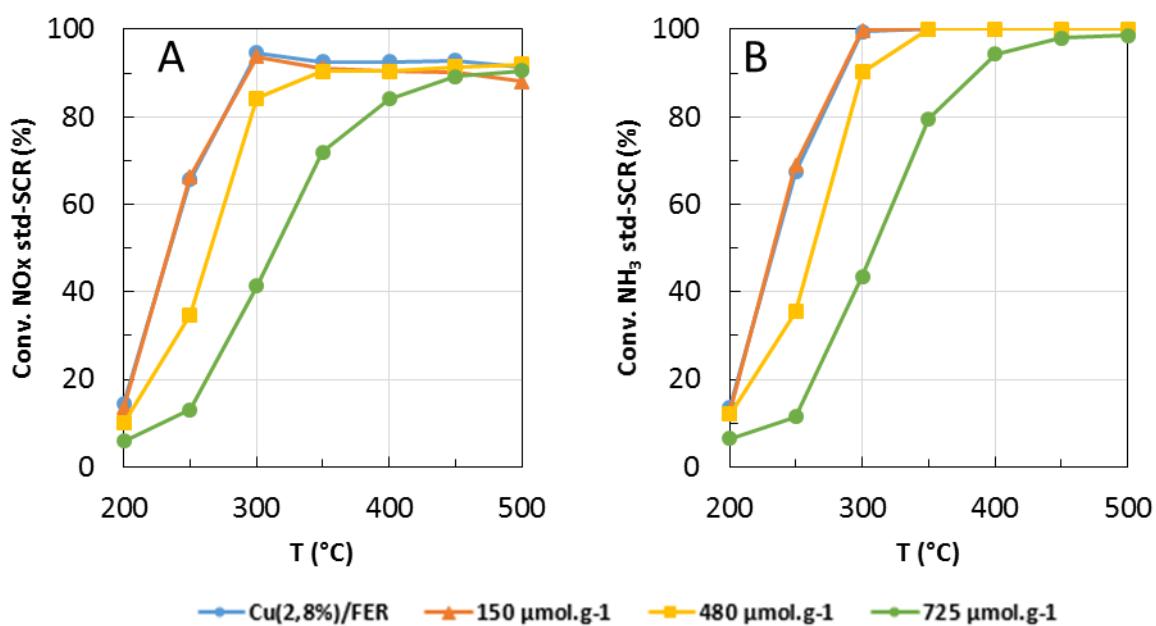


Figure III-10 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie éthanol. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

III.2.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

L'étude de l'influence du phosphore sur l'activité catalytique a été également menée avec une zéolithe présentant du cuivre extra-réseau, à savoir la Ferrierite contenant 7,4 % de cuivre. Cette étude doit permettre de déterminer si l'ajout de phosphore sur du cuivre en partie sous forme CuO mène à une désactivation différente de celle obtenue pour Cu(2,8%)/FER, où le cuivre est principalement échangé. Les concentrations en N_2O émises après ajout de phosphore par voie

aqueuse et organique ne varient pas après ajout de phosphore pour les deux voies d'empoisonnement. La concentration maximale en N_2O est de 3 ppm en standard-SCR et 6 ppm en fast-SCR.

- Empoisonnement par le phosphore par voie aqueuse

Les résultats de conversion pour l'empoisonnement par voie aqueuse, en standard-SCR sont présentés Figure III-11.

Pour les températures inférieures à 300 °C, la première teneur en sodium (465 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) n'affecte pas la conversion. Celle-ci diminue de façon significative à 250 °C pour 915 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore. La conversion des NO_x passe de 90 % à 70 % de conversion entre 465 et 915 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore. A haute température (≥ 400 °C), la conversion des NO_x passe par un minium pour le catalyseur contenant 465 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore.

La conversion de l'ammoniac reste proche de la conversion des NO_x pour des températures inférieures à 300 °C. Pour les températures supérieures ou égales à 300 °C, la conversion de l'ammoniac est totale, il y a donc compétition entre l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène et la réduction des NO_x .

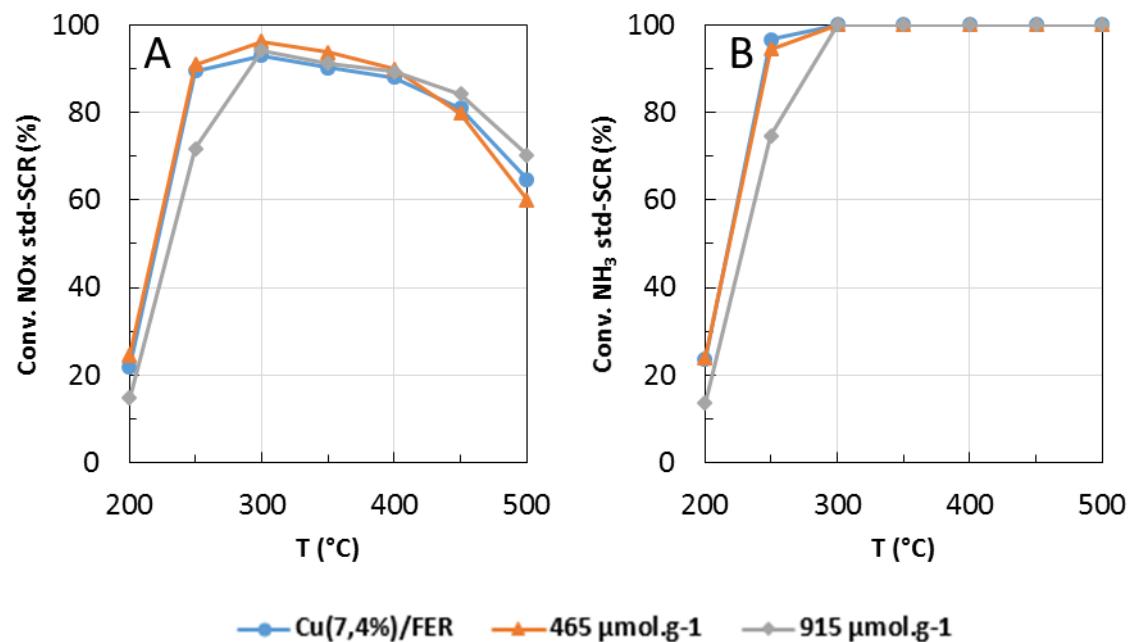


Figure III-11 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de Cu(7,4%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

- Empoisonnement par le phosphore par voie éthanol

L'ajout de phosphore est ensuite réalisé par voie éthanol sur le catalyseur contenant 7,4 % de cuivre. Les résultats en standard-SCR sont présentés Figure III-12.

Aux basses températures (< 300 °C), jusqu'à 560 µmol.g⁻¹ de phosphore, la désactivation est peu marquée, avec par exemple, une baisse au maximum de 5 % de conversion à 250 °C. A haute température (> 400 °C), la conversion des NO_x passe par un minimum pour une teneur en phosphore de 435 µmol.g⁻¹. La conversion des NO_x à 500 °C est supérieure pour le catalyseur contenant 790 µmol.g⁻¹ de phosphore comparé au matériau référence. Ce résultat est similaire à celui obtenu lors de l'empoisonnement par voie aqueuse de Cu(7,4%)/FER, à savoir que la désactivation à haute température n'est pas maximale pour le catalyseur contenant la quantité de phosphore déposée la plus grande. Pour les températures inférieures à 300 °C, la conversion de l'ammoniac reste proche de la conversion des NO_x. Pour les températures supérieures à 350 °C, la conversion de l'ammoniac est totale. Il y a donc une compétition entre les réactions d'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène et de réduction des NO_x.

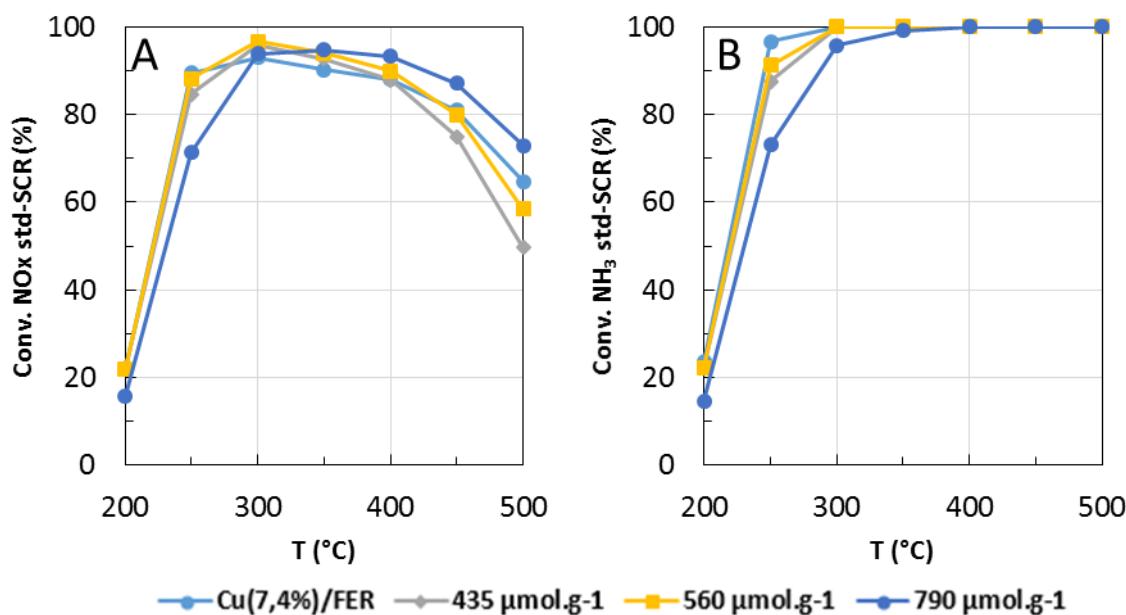


Figure III-12 : Conversion des NO_x et de NH₃ en standard-SCR de Cu(7,4%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie éthanol. (A) conversion des NO_x, (B) conversion de NH₃.

III.2.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de phosphore

Les conversions des NO_x et de NH₃ en standard-SCR après ajout de phosphore imprégné par voie aqueuse ou éthanol sur Cu/FER ont été présentées dans les parties précédentes, pour deux teneurs en cuivre. Dans cette partie une comparaison générale de la désactivation catalytique due au phosphore pour chaque type de catalyseur (catalyseur contenant ou non du cuivre extra-réseau)

selon le mode de dépôt (voie aqueuse ou éthanol) est présentée. Les résultats en fast-SCR après ajout de phosphore sont également présentés et comparés aux conversions obtenues en standard-SCR.

- Conditions de standard-SCR

Les conversions obtenues en standard-SCR sont présentées à 250 °C (Figure III-13-A) et 500 °C (Figure III-13-B) afin d'avoir une illustration de la désactivation à basse température et à haute température en fonction de la teneur en phosphore ajouté.

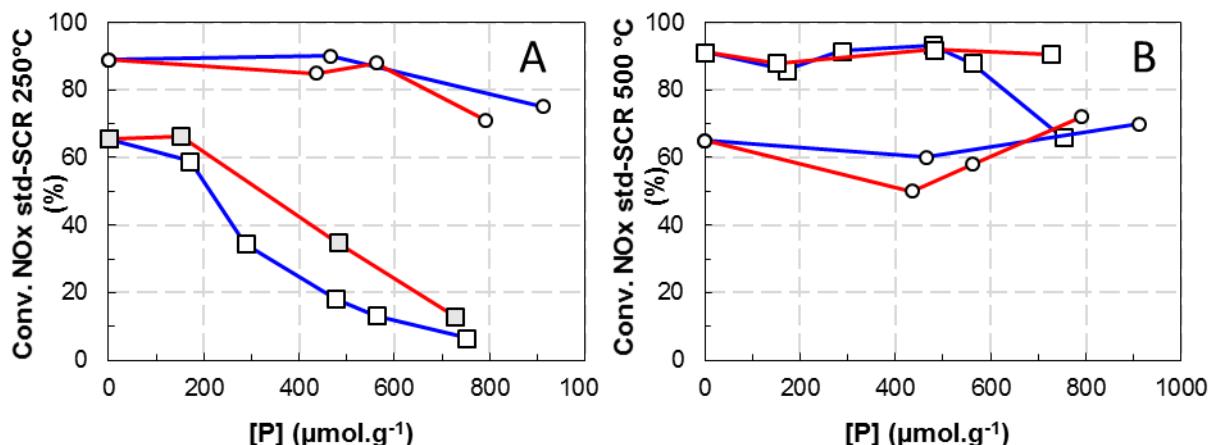


Figure III-13 : Impact de la teneur en phosphore et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu(2,8%)/FER (□) et Cu(7,4%)/FER (○) en standard-SCR à 250 °C (A) et 500 °C (B). (P imprégné dans l'eau : courbe bleue, P imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

La comparaison de la désactivation catalytique pour le phosphore ajouté par voie aqueuse ou éthanol sur Cu(2,8%)/FER indique que dans les deux cas, la désactivation affecte de la même façon les activités catalytiques avec une baisse de l'activité à 250 °C et un maintien de la conversion à 500 °C. Cependant, la désactivation est moins marquée pour l'empoisonnement par voie éthanol. Par exemple, pour 480 μmol.g⁻¹ de phosphore, la conversion des NO_x est de 35 % quand le phosphore a été ajouté par voie éthanol, contre 19 % quand le phosphore a été ajouté par voie aqueuse, la conversion du catalyseur sans phosphore est à 250 °C de 65 %.

Pour Cu(7,4%)/FER, quel que soit le solvant d'imprégnation utilisé, l'activité catalytique à 250 °C apparaît stable par voie aqueuse et éthanol jusqu'à 600 μmol.g⁻¹ de phosphore, puis la baisse de conversion semble légèrement plus marquée pour la plus haute teneur en phosphore. À 500 °C, pour les deux types d'empoisonnements, la conversion des NO_x apparaît passer par un minimum aux teneurs en phosphore proches de 450 μmol.g⁻¹.

En standard-SCR, la comparaison des deux catalyseurs Cu(2,8%)/FER et Cu(7,4%)/FER indique que l'activité catalytique à 250 °C de Cu(7,4%)/FER est moins impactée que Cu(2,8%)/FER après imprégnation du phosphore quel que soit le solvant d'imprégnation. En effet, la conversion des NO_x baisse d'environ 20 points pour Cu(7,4%)/FER alors que la conversion des NO_x baisse de 60 points de conversion pour Cu(2,8%)/FER pour les teneurs proches de 800 μmol.g⁻¹ de phosphore. Une des hypothèses pour expliquer cette différence est qu'il y a proportionnellement moins de phosphore par rapport la quantité de cuivre, et donc moins d'interactions entre le cuivre et le phosphore pour l'échantillon Cu(7,4%)/FER. A partir de 400 °C, la réactivité observée après ajout de phosphore avec les catalyseurs Cu(2,8%)/FER et Cu(7,4%)/FER est différente. En effet, pour Cu(2,8%)/FER, l'ajout de phosphore entraîne une diminution de la conversion à partir d'environ 600 μmol.g⁻¹ (Figure III-9). Au contraire, pour Cu(7,4%)/FER, la conversion des NO_x passe par un minimum entre 400 et 500 μmol.g⁻¹ de phosphore. On peut donc supposer que cette différence de réactivité est liée à la présence de cuivre extra-réseau.

- Conditions de fast-SCR

La même comparaison a été effectuée sur ces catalyseurs sur la base des tests catalytiques réalisés en condition de fast-SCR. Les courbes de conversions des NO_x correspondantes sont présentées en annexe 2.b.

La Figure III-14 indique que la désactivation est finalement similaire en fast-SCR et en standard-SCR :

- Pour Cu(2,8%)/FER, la conversion des NO_x baisse à basse température, avec une désactivation plus marquée lorsque l'ajout du phosphore a été fait par voie aqueuse. A haute température, la conversion des NO_x diminue progressivement avec la teneur en phosphore
- Pour Cu(7,4%)/FER, la conversion de NO_x reste stable à basse température. A haute température, comme en standard-SCR, la conversion des NO_x passe par un minimum à environ 500 μmol.g⁻¹ de phosphore avec une baisse d'environ 10 points de conversion par rapport à la conversion initiale pour l'empoisonnement par voie aqueuse et éthanol.

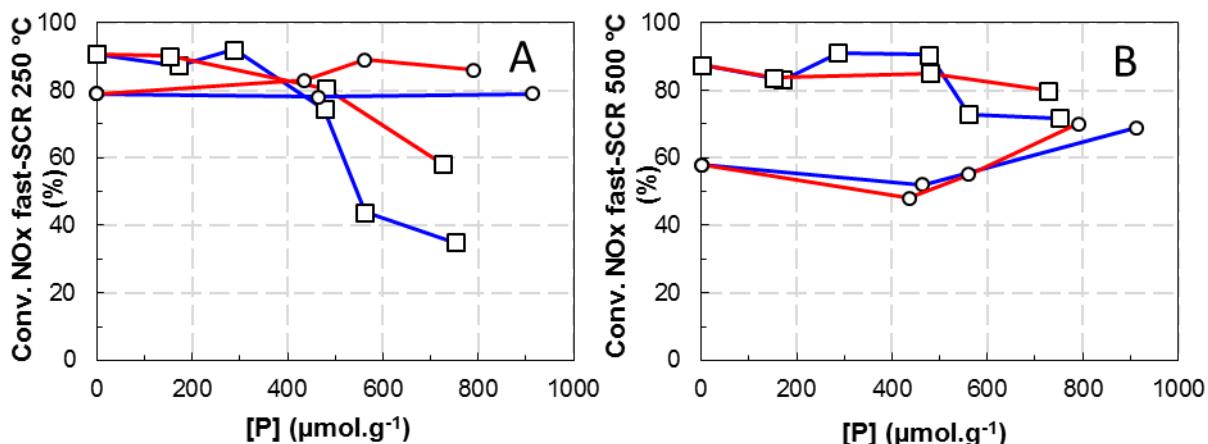


Figure III-14 : Impact de la teneur en phosphore et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu(2,8%)/FER (□) et Cu(7,4%)/FER (○) en fast-SCR à 250 °C (A) et 500 °C (B). (P imprégné dans l'eau : courbe bleue, P imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

Ces résultats montrent une désactivation moins importante à haute température qu'à basse température lors de l'empoisonnement par le phosphore et sont en accord avec la littérature. Comme présenté dans la partie bibliographique (chapitre I.4.e.i), l'ajout de phosphore entraîne une baisse de la conversion plus marquée à basse température qu'à haute température [1], [5]–[8], par exemple sur une Fe-BEA [5] ou une Cu-SSZ-13 [6].

Finalement, il a été observé que la désactivation est moins marquée lors des ajouts de phosphore par voie éthanol que par voie aqueuse. On peut donc supposer que le phosphore n'interagit pas de manière identique lors des deux types d'imprégnation du phosphore. Comme pour l'ajout de sodium, différentes hypothèses peuvent expliquer la désactivation :

- Baisse d'acidité ;
- Changement des propriétés RedOx qui peuvent être dues à un changement d'état du cuivre ou une interaction entre le cuivre et le phosphore ;
- Un bouchage des pores de la zéolithe ;
- Une perte de la structure zéolitique.

III.3. Empoisonnement simultané au sodium et au phosphore

L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact simultané du phosphore et du sodium en quantité équimolaire sur le catalyseur. Tous les catalyseurs synthétisés sont présentés dans le Tableau III-3. Avec la même démarche que précédemment, les résultats de la désactivation des matériaux en standard-SCR pour les catalyseurs Cu(EC)/FER ou Cu(ER)/FER sont présentés. L'ensemble des résultats, et les activités SCR obtenues lors des tests en condition de fast-SCR sont ensuite comparés en partie III.3.c.

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs synthétisés ainsi que les teneurs mesurées en ICP des minéraux déposés.

		Cu (%massique)	Solvant d'imprégnation	Na (%massique)	P (%massique)	Na + P ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Na + P						
			<i>Référence</i>	0	0	0
Cu(EC)/FER	2,5	Eau		0,25	0,33	215
				0,60	0,81	520
				0,84	1,14	735
		Ethanol		0,32	0,42	275
Cu(ER)/FER	8,0	Eau		0,61	0,82	525
				1,03	1,38	895
			<i>Référence</i>	0	0	0
		Eau		0,48	0,65	420
				0,86	1,20	750
		Ethanol		0,54	0,72	470
				0,99	1,33	860

Il est à noter que quelle que soit la teneur en cuivre ou la voie d'imprégnation, la concentration en N₂O n'a pas été impactée par l'ajout de sodium et phosphore, avec une concentration maximale émise de 9 ppm de N₂O pour les catalyseurs Cu(ER)/FER en fast-SCR.

III.3.a. Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Pour cette étude, le catalyseur faiblement chargé en cuivre contient 2,5 % massique de cuivre. La conversion des NO_x et de NH₃ pour Cu(2,5%)/FER est similaire à celle enregistrée avec le catalyseur contenant 2,8 % de cuivre, présenté chapitre II.4.a. Ceci permettra par la suite de comparer les désactivations observées après les ajouts simultanés ou séparés de Na et P.

- Empoisonnement par le sodium et phosphore par voie aqueuse

La co-imprégnation de sodium et phosphore par voie aqueuse (Figure III-15) entraîne une baisse de conversion des NO_x à basse température (< 300 °C) dès 215 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ en sodium et phosphore. La

conversion des NO_x à 250 °C passe ainsi de 66 % à 51 %. La chute de conversion est plus marquée pour 520 et 735 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de minéraux, avec une conversion des NO_x à 250 °C égale à 10 % après ajout de 735 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de Na+P.

La chute de conversion des NO_x à haute température (> 400 °C) n'est observable que pour les teneurs en sodium et phosphore supérieures ou égales à 735 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Les conversions de l'ammoniac sont similaires ou légèrement supérieures à celles des NO_x sur toute la gamme de température.

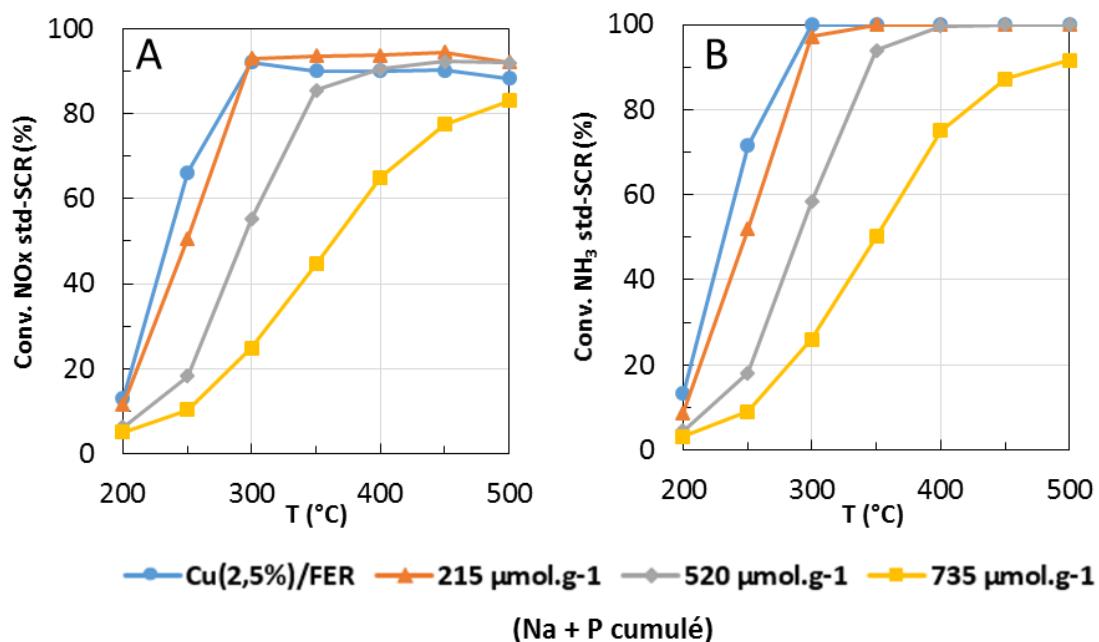


Figure III-15 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de Cu(2,5%)/FER avant et après ajout de sodium et de phosphore par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

- Empoisonnement par le sodium et phosphore par voie éthanol

La co-imprégnation de sodium et phosphore a également été réalisée dans l'éthanol. Les conversions des NO_x et NH_3 correspondantes mesurées en standard-SCR sont présentées sur la Figure III-16.

A basse température (< 300 °C), après le premier ajout de sodium et de phosphore (275 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) la conversion à 250 °C passe de 66 % à 46 %. La conversion des NO_x reste relativement stable entre 275 et 525 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de Na et P avant de baisser de nouveau de 12 points de conversion pour atteindre une conversion de 37 % à 250 °C. Aucune baisse de conversion n'est observable à haute température (> 400 °C) avec des conversions proches de 90 % entre 400 et 500 °C.

Les conversions de l'ammoniac sont similaires ou légèrement supérieure à celles des NO_x sur toute la gamme de température.

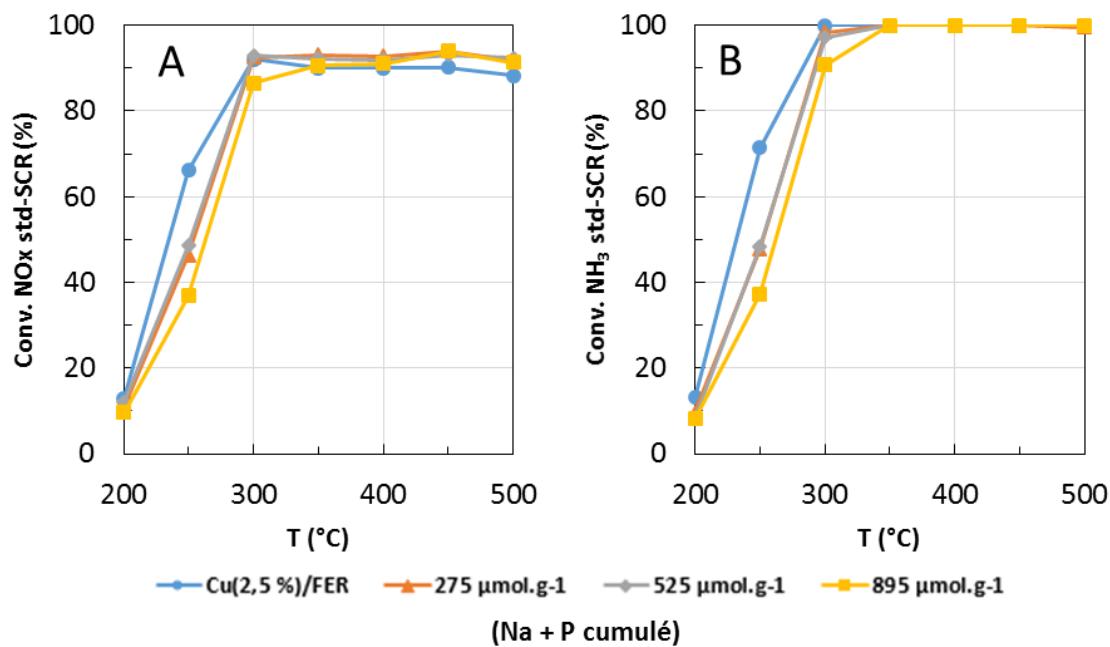


Figure III-16 : Conversion des NO_x et de NH₃ en standard-SCR de Cu(2,5%)/FER avant et après ajout de sodium et de phosphore par voie éthanol. (A) conversion des NO_x, (B) conversion de NH₃.

III.3.b. Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du cuivre extra-réseau)
Le même type d'étude est réalisé sur le catalyseur contenant 8,0 % de cuivre, qui contient à la fois du cuivre échangé et du cuivre CuO, dit cuivre extra-réseau.

- Empoisonnement par le sodium et phosphore par voie aqueuse

La co-imprégnation de sodium et phosphore a été réalisée dans l'eau. Les conversions des NO_x et NH₃ correspondantes mesurées en standard-SCR sont présentées sur la Figure III-17.

Après ajout de 420 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de Na et P par voie aqueuse, la conversion des NO_x n'est que très peu affectée. A 250 °C, la conversion des NO_x a baissé de 6 points de conversion, et à 500 °C la conversion des NO_x chute de 10 points de conversion. Pour la seconde teneur en sodium et phosphore (750 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), la conversion des NO_x chute de 27 points de conversion à basse température (250 °C) par rapport au catalyseur non sodé, mais reste stable à haute température.

Pour la conversion de l'ammoniac, celle-ci est proche de la conversion des NO_x jusqu'à 250 °C, puis est totale entre 300 et 500 °C, il y a donc une compétition entre l'oxydation de NH₃ par l'oxygène et la réduction des NO_x.

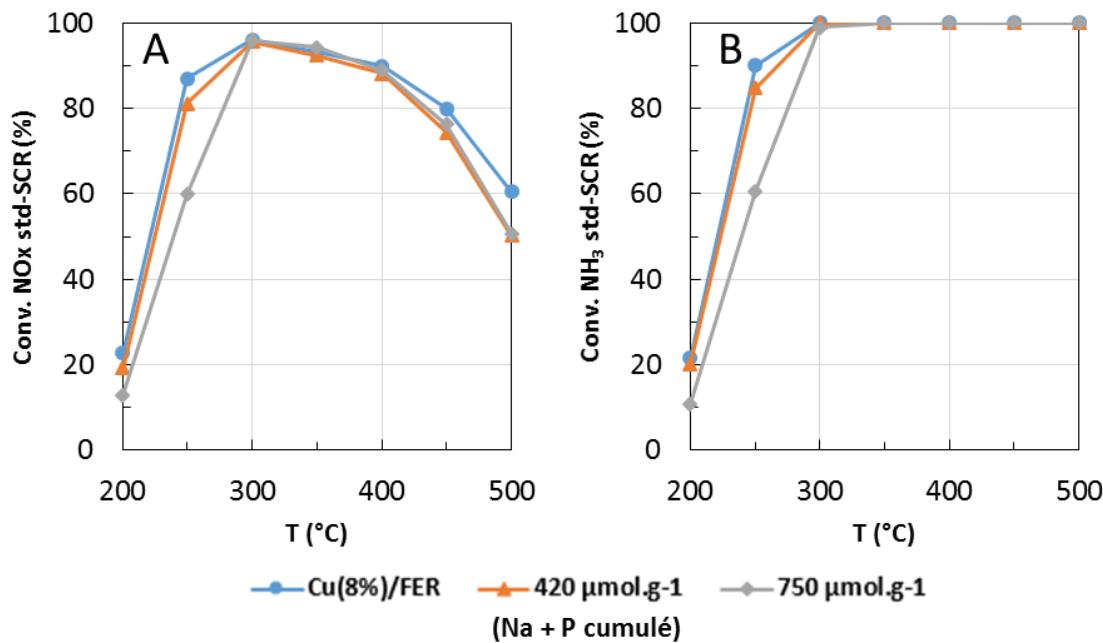


Figure III-17 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de $\text{Cu}(8\%)/\text{FER}$ avant et après ajout de sodium et de phosphore par voie aqueuse. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

- Empoisonnement par le sodium et phosphore par voie éthanol

Les courbes de conversions obtenues en standard-SCR avec les catalyseurs co-imprégnés de sodium et de phosphore dans l'éthanol sont présentées Figure III-18.

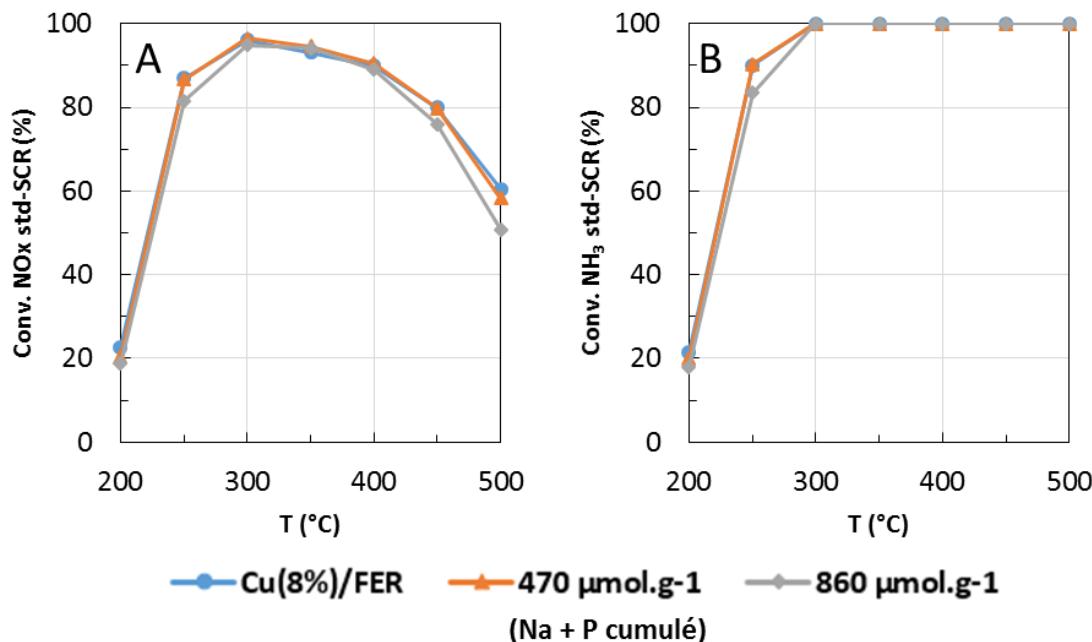


Figure III-18 : Conversion des NO_x et de NH_3 en standard-SCR de $\text{Cu}(8\%)/\text{FER}$ avant et après ajout de sodium et de phosphore par voie éthanol. (A) conversion des NO_x , (B) conversion de NH_3 .

Quelle que soit la teneur en sodium et phosphore ajoutée, les conversions sont peu affectées. En effet, après ajout de $860 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de Na et P, la baisse de la conversion n'est que de 6 points de conversion à 250°C , et d'environ 10 points de conversion à 500°C . Les conversions de NH_3 sont proches de celles des NO_x jusqu'à 250°C puis égales à 100 % jusqu'à 500°C pour toutes les teneurs en sodium et phosphore étudiées, ce qui montre une compétition entre l'oxydation NH_3 et la réduction des NO_x .

III.3.c. Comparaison sur les catalyseurs modifiés par ajout de sodium et phosphore
 Les activités catalytiques en standard-SCR après ajout simultané de sodium et de phosphore sur les catalyseurs Cu/FER ont été présentées dans les parties précédentes. Cette partie présente une comparaison des deux catalyseurs Cu(2,5%)/FER et Cu(8,0%)/FER aux températures sélectionnées de 250°C et 500°C (Figure III-19).

- Condition de standard-SCR

Dans un premier temps, la comparaison des solvants d'imprégnation sur le catalyseur Cu(2,5%)/FER indique une baisse similaire de la conversion des NO_x à basse température (250°C) pour la première teneur en sodium et phosphore ($\approx 300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ cumulés, Figure III-19-A), avec une perte d'environ 15 points de conversion. Pour les teneurs supérieures en minéraux, la désactivation des catalyseurs est plus marquée lors de l'ajout des poisons dans l'eau que dans l'éthanol. Par exemple, pour une teneur proche de $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ en Na et P, la conversion des NO_x est d'environ 50 % pour l'empoisonnement par voie éthanol contre 19 % par voie aqueuse. A haute température (500°C), la baisse de conversion est aussi plus prononcée lorsque les ajouts ont été effectués dans l'eau que dans l'éthanol pour les teneurs supérieures à $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de minéraux.

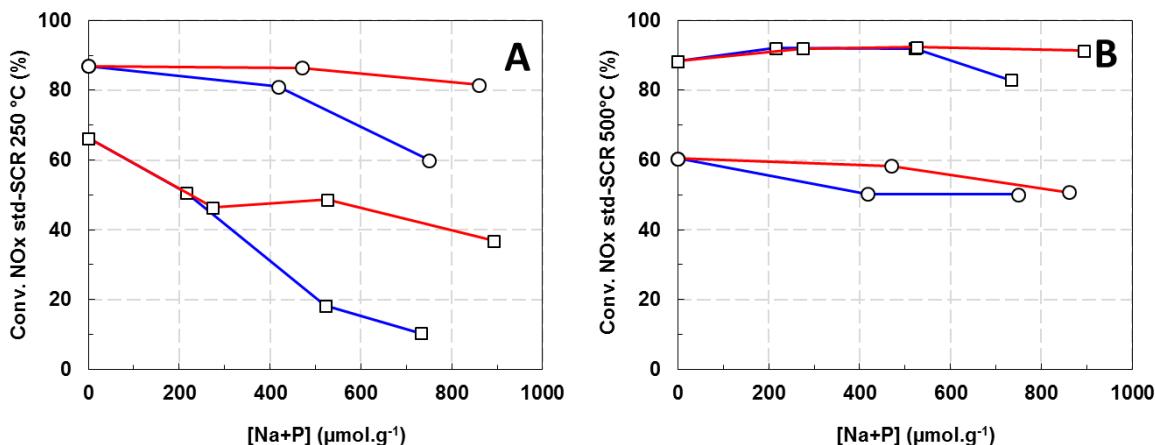


Figure III-19 : Impact de la teneur en sodium et phosphore et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu(2,5%)/FER (□) et Cu(8,0%)/FER (○) en standard-SCR à 250°C (A) et 500°C (B). (Na+P imprégné dans l'eau : courbe bleue, Na+P imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

Pour Cu(8,0%)/FER, comme pour Cu(2,5%)/FER, la conversion à 250 °C diminue plus après ajout de la même quantité de minéraux par voie aqueuse que par voie éthanol. A 500 °C, la baisse de conversion reste limitée et les deux solvants semblent conduire à la même conversion pour les plus hautes teneurs en minéraux. Ce résultat diffère légèrement de ce qui a été constaté pour Cu(2,5%)/FER pour lequel la conversion diminue pour les teneurs les plus importantes en minéraux lors de l'imprégnation par voie aqueuse.

- Conditions de fast-SCR

L'activité catalytique a aussi été mesurée en fast-SCR. Les résultats à 250 et 500 °C sont présentés en Figure III-20 alors de l'intégralité des courbes de conversion sont présentées en annexe 2.c. A 250 °C, comme pour les tests réalisés en standard-SCR, la baisse de conversion est moins importante lors de l'ajout de Na et P par voie éthanol en comparaison de la voie aqueuse pour la même quantité de Na et P déposés. Les tendances observées sont ainsi similaires entre la standard et la fast-SCR. On observe toutefois une différence pour Cu(2,5%)/FER pour l'empoisonnement par voie aqueuse à 250 °C quel que soit le rapport NO₂/NO_x en entrée (0 ou 0,5). En effet, entre environ 200 et 500 μmol.g⁻¹ de Na et P ajoutés, l'activité diminue pour la standard-SCR alors qu'elle reste stable pour les catalyseurs Cu(2,5%)/FER en fast-SCR.

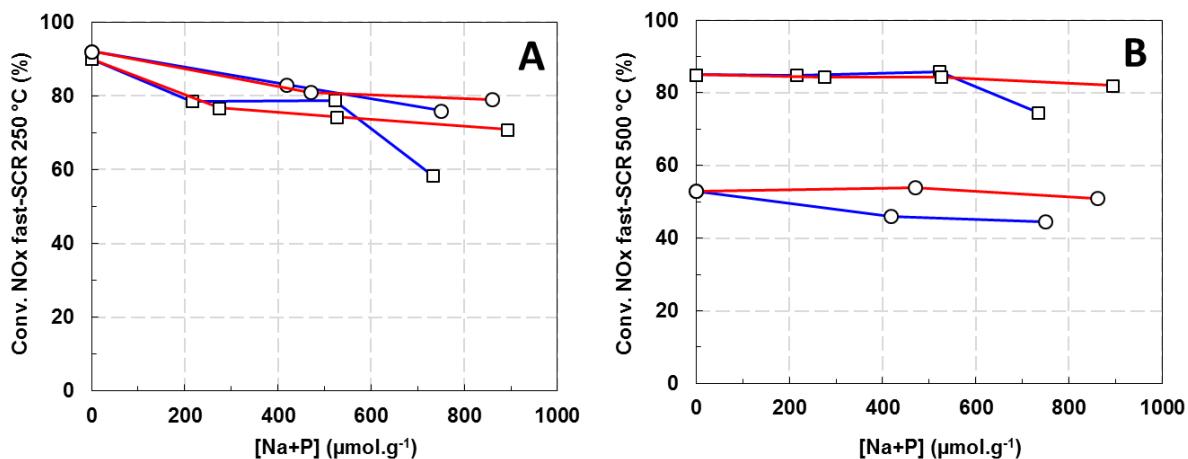


Figure III-20 : Impact de la teneur en sodium et phosphore et du mode d'imprégnation sur la conversion des NO_x de Cu(2,5%)/FER (□) et Cu(8%)/FER (○) en fast-SCR à 250 °C (A) et 500 °C (B). (Na+P imprégné dans l'eau : courbe bleue, Na+P imprégné dans l'éthanol : courbe rouge).

Pour conclure, l'ajout de sodium et phosphore simultanément sur les catalyseurs mène à une baisse de la conversion à basse température, avec une désactivation plus faible de l'activité quand les minéraux sont ajoutés par voie éthanol. A haute température, l'ajout des minéraux n'entraîne pas de baisse notable de conversion avant 600 μmol.g⁻¹ de Na+P pour Cu(2,5%)/FER et une baisse limitée (\approx 10 % de conversion des NO_x) pour Cu(8,0%)/FER.

III.4. Comparaison de l'impact des différents poisons sur Cu/FER

L'objectif de cette partie est, d'une part de comparer l'influence de l'ajout de sodium et/ou de phosphore sur l'activité en conversion des NO_x des matériaux Cu/FER et d'autre part de d'étudier si l'un des deux minéraux prédomine sur la désactivation catalytique lorsque les deux type de poisons (Na ou P) sont déposés simultanément

Cette partie est décomposée en deux sections en fonction du solvant d'imprégnation des minéraux. Dans chacune de ces sections, la désactivation catalytique est présentée pour les deux familles de catalyseurs, soit contenant essentiellement du cuivre échangé, notée Cu(EC)/FER, soit contenant principalement du CuO, dit cuivre extra-réseau, notée Cu(ER)/FER.

III.4.a. Comparaison de l'imprégnation de Na et/ou P par voie aqueuse

III.4.a.i. Catalyseurs contenant majoritairement du cuivre en position d'échange

Les différentes conversions des NO_x obtenues en standard et fast-SCR à 250 °C et 500 °C après ajout de sodium et/ou de phosphore sont comparées Figure III-21 pour les catalyseurs Cu(EC)/FER.

A 250 °C, en standard-SCR (Figure III-21-A), pour la première teneur en poison ($\approx 200 \mu\text{mol.g}^{-1}$), l'activité des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est plus basse que celle des catalyseurs contenant un de deux poison pris séparément. Pour les teneurs supérieures, la conversion des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est intermédiaire à celle des catalyseurs contenant du phosphore ou du sodium seul. Les échantillons contenant uniquement du sodium sont ceux dont la conversion est la moins dégradée. Néanmoins, les écarts de conversion constatés sont au maximum de 10 % pour des teneurs proches en minéraux. Avec les catalyseurs peu chargés en cuivre, aucun des deux poisons n'a donc un effet beaucoup plus prononcé que l'autre sur la désactivation catalytique lorsqu'ils sont introduits en phase aqueuse.

En fast-SCR, à 250 °C (Figure III-21-C), la conversion des NO_x pour le catalyseur contenant du sodium et du phosphore est plus faible que pour les catalyseurs contenant seulement du sodium ou du phosphore déposé séparément pour des teneurs en Na+P inférieures à $250 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Entre $250 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de poisons Na et P, l'activité SCR reste stable, et est légèrement supérieure à l'activité des catalyseurs contenant un seul type de poisons (Na ou P seul). Pour les teneurs supérieures à $500 \mu\text{mol.g}^{-1}$ en Na et P, la conversion des NO_x diminue et tends vers celle du sodium. On constate donc ici une différence de comportement par rapport aux conditions de standard-SCR.

A 500 °C, l'activité en standard et fast-SCR (Figure III-21-B et Figure III-21-D) des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est similaire à celle des catalyseurs contenant seulement du phosphore, et nettement supérieure à l'activité des catalyseurs contenant uniquement du sodium. Par exemple, pour des teneurs en poisons proches de 800 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, la conversion des NO_x en standard-SCR pour les catalyseurs contenant Na et P est de 82 % contre 12 % pour le catalyseur contenant du sodium seul. Il semble donc qu'il y ait un effet bénéfique du phosphore sur les catalyseurs sodium-phosphore qui permet de maintenir la conversion à haute température, masquant l'effet inhibiteur de Na.

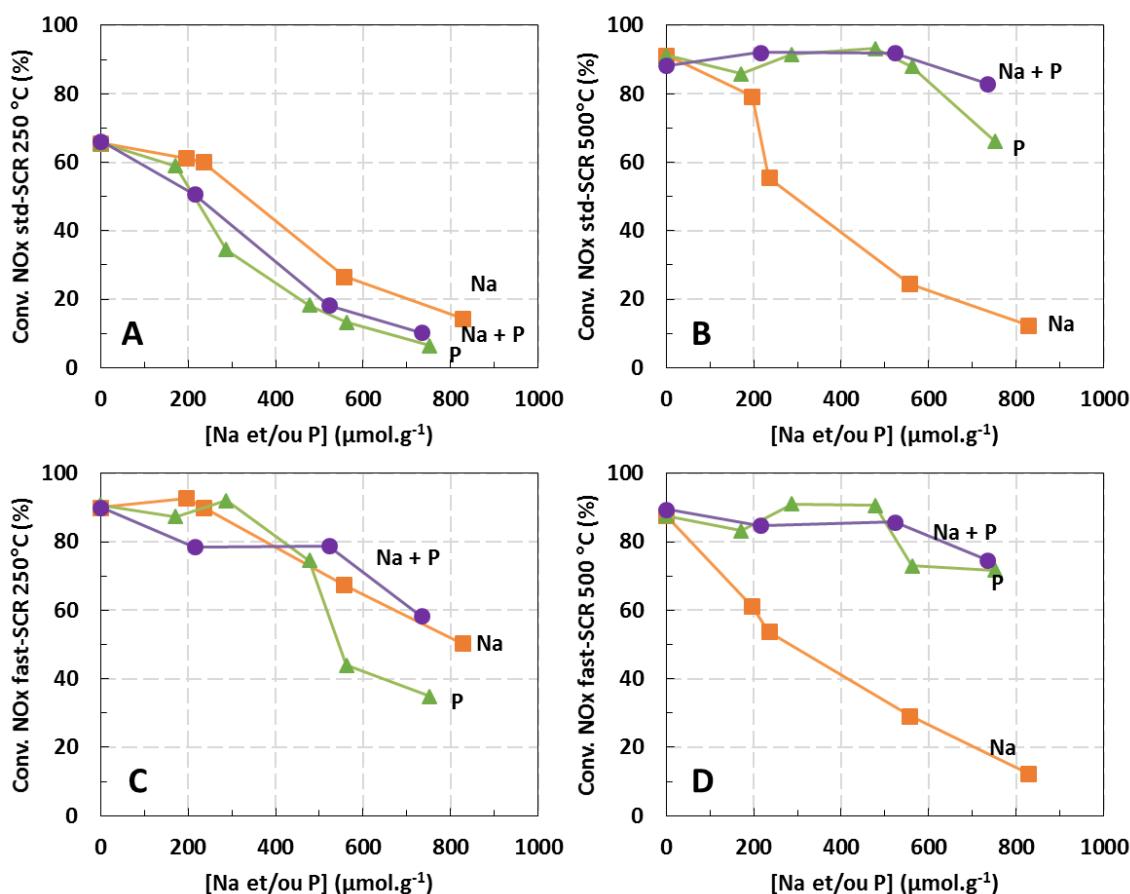


Figure III-21 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore Δ, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie aqueuse, sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER en standard (A,B) et fast-SCR (C,D) à 250 °C (A,C) et 500 °C (B,D).

Afin d'avoir une vision globale de la baisse de conversion sur toute la gamme de température, les conversions des NO_x de 200 °C à 500 °C, en standard-SCR, pour Cu(2,8%)/FER (qui est similaire à l'activité de Cu(2,5%)/FER) et les catalyseurs échangés contenant les teneurs maximales en poisons, sont présentées en Figure III-22. La conversion des NO_x du catalyseur contenant du sodium est en forme de « cloche », alors que l'activité catalytique pour les catalyseurs contenant du phosphore ou sodium et phosphore augmente continuellement avec la température. L'allure générale de la

désactivation pour les catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est donc plus proche de celle des catalyseurs contenant du phosphore, ce qui illustre les conclusions avancées Figure III-21-B.

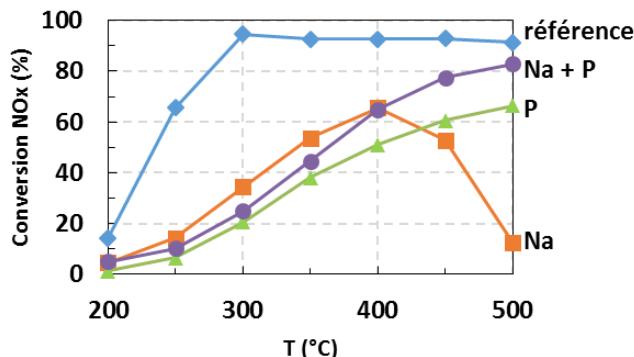


Figure III-22 : Impact de la teneur la plus élevée en sodium ($830 \mu\text{mol.g}^{-1}$) □, phosphore ($750 \mu\text{mol.g}^{-1}$) Δ, et sodium et phosphore ($735 \mu\text{mol.g}^{-1}$) ○ ajoutés par voie aqueuse, sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER Ø en standard-SCR de 200 à 500 °C.

Les résultats discutés précédemment Figure III-21 tiennent compte de la quantité totale de minéraux déposés que cela soit séparément ou simultanément. Pour rappel, pour les catalyseurs contenant à la fois du sodium et du phosphore, les minéraux sont ajoutés sur les catalyseurs en quantité équimolaire.

Dans ce cas, afin de déterminer si les baisses d'activité catalytique observées sont à associer plus particulièrement à l'un des deux minéraux ou bien liés à un effet cumulatif de la désactivation des deux éléments (Na ou P), l'activité catalytique des catalyseurs contenant du phosphore et du sodium est présentée Figure III-23 en fonction de la teneur des minéraux seuls, soit la quantité totale de minéraux divisée par deux, les minéraux étant déposés en quantité équimolaire. Les désactivations observées après ajout de Na et P déposés séparément sont également rappelées. Quelles que soit les températures ou les conditions de test (standard ou fast-SCR), on constate que la baisse d'activité pour le sodium et le phosphore déposé simultanément, n'est globalement pas due qu'à l'effet d'un seul des deux poisons.

A 250 °C, il semble y avoir un effet de synergie entre les deux poisons qui entraîne une baisse plus marquée que la désactivation des deux poisons pris séparément.

A 500 °C, la conversion des NO_x semble plus proche de celle observée lorsque le catalyseur contient uniquement du phosphore. Cependant, l'activité pour la teneur la plus élevée en Na et P décroît alors que celle du phosphore, en standard-SCR comme en fast-SCR, demeure encore stable. Le sodium semble donc avoir un effet prépondérant sur la désactivation pour les plus hautes teneurs.

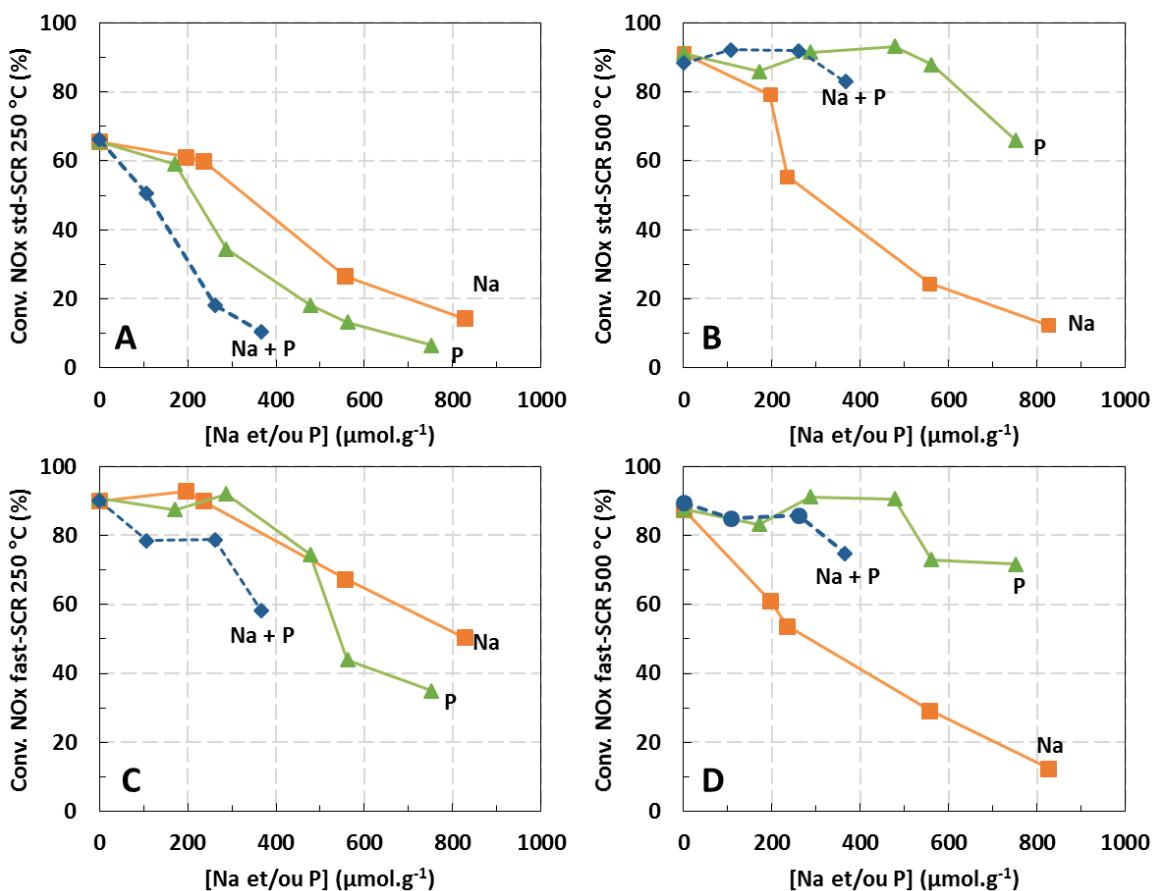


Figure III-23 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore Δ, et iso teneur en sodium et phosphore ◇ ajoutés par voie aqueuse, sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER en standard-SCR (A,B) et fast-SCR (C,D) à 250 °C (A,C) et 500 °C (B,D).

Pour l'empoisonnement par voie aqueuse des catalyseurs Cu(EC)/FER, le phosphore est le poison ayant le plus d'effet à basse température (< 300 °C) et la désactivation des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore résulte d'un effet de synergie entre les deux poisons. A haute température (500 °C), la conversion des NO_x est la plus impactée par l'empoisonnement au sodium, la désactivation des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est plus proche de celle des catalyseurs contenant seulement du phosphore.

III.4.a.ii. Catalyseurs contenant majoritairement du cuivre extra-réseau

Une étude similaire de la désactivation en fonction de la nature et de la teneur des minéraux ajoutés en phase aqueuse a également été menée sur les catalyseurs Cu(ER)/FER (avec une concentration en cuivre comprise entre 6 et 8 %). Ces catalyseurs étant moins représentatifs des catalyseurs utilisés pour l'application SCR, seules les grandes différences observées par rapport aux zéolithes Cu(EC)/FER sont discutées ici.

Les résultats de la désactivation à 250 °C et 500 °C en standard et fast-SCR après l'ajout des poisons imprégnés séparément ou simultanément sont présentés sur la Figure III-24. A 250 °C, en standard

comme en fast-SCR, les conversions des NO_x obtenues avec les catalyseurs empoisonnés au sodium et au phosphore sont intermédiaires à celles observées avec les solides contenant uniquement du sodium ou du phosphore. Cependant, contrairement aux zéolithes Cu(EC)/FER, c'est l'activité des catalyseurs contenant du phosphore qui est supérieure à celle mesurée pour les autres poisons à 250 °C, et non l'activité des catalyseurs contenant du sodium.

En revanche, à 500 °C, comme pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, le sodium entraîne la baisse de conversion la plus importante. L'activité des catalyseurs contenant du sodium et du phosphore est intermédiaire à celle mesurée lorsque les deux poisons sont déposés individuellement, alors que pour la zéolithe Cu(EC)/FER, l'activité des catalyseurs contenant à la fois du sodium et du phosphore était supérieure à celle des catalyseurs contenant seulement du sodium ou du phosphore.

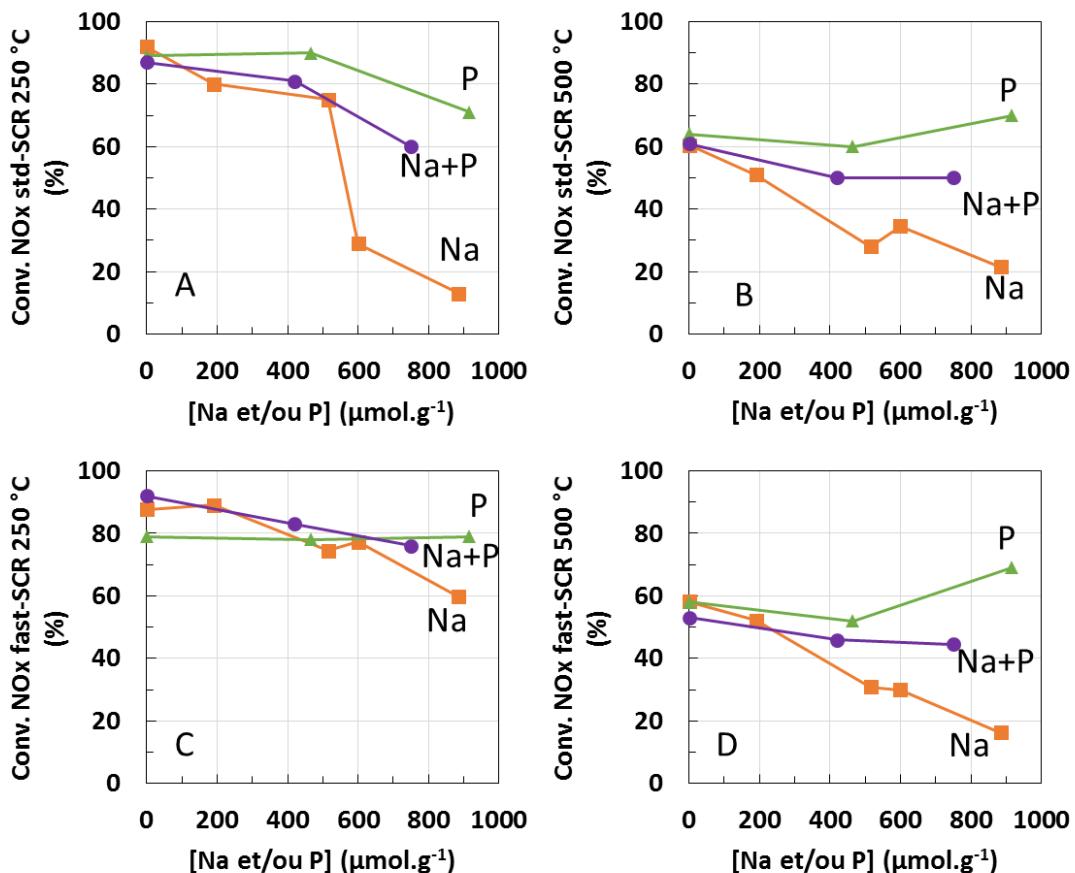


Figure III-24 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie aqueuse, sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER en standard (A,B) et fast-SCR (C,D) à 250 °C (A,C) et 500 °C (B,D) empoisonné par voie aqueuse.

III.4.b. Comparaison de l'imprégnation de Na et/ou P voie éthanol

Les différences de conversions des NO_x en standard et fast-SCR après ajout des minéraux déposés simultanément ou séparément par voie éthanol sont regroupés dans cette section d'abord pour les catalyseurs Cu(EC)/FER puis pour les catalyseurs Cu(ER)/FER.

III.4.b.i. Catalyseurs contenant majoritairement du cuivre en position d'échange

Les conversions des NO_x en standard et fast-SCR à 250 °C et 500 °C mesurées avant et après empoisonnement dans l'éthanol et présentées dans les parties précédentes sont regroupées Figure III-25, pour les catalyseurs Cu(EC)/FER.

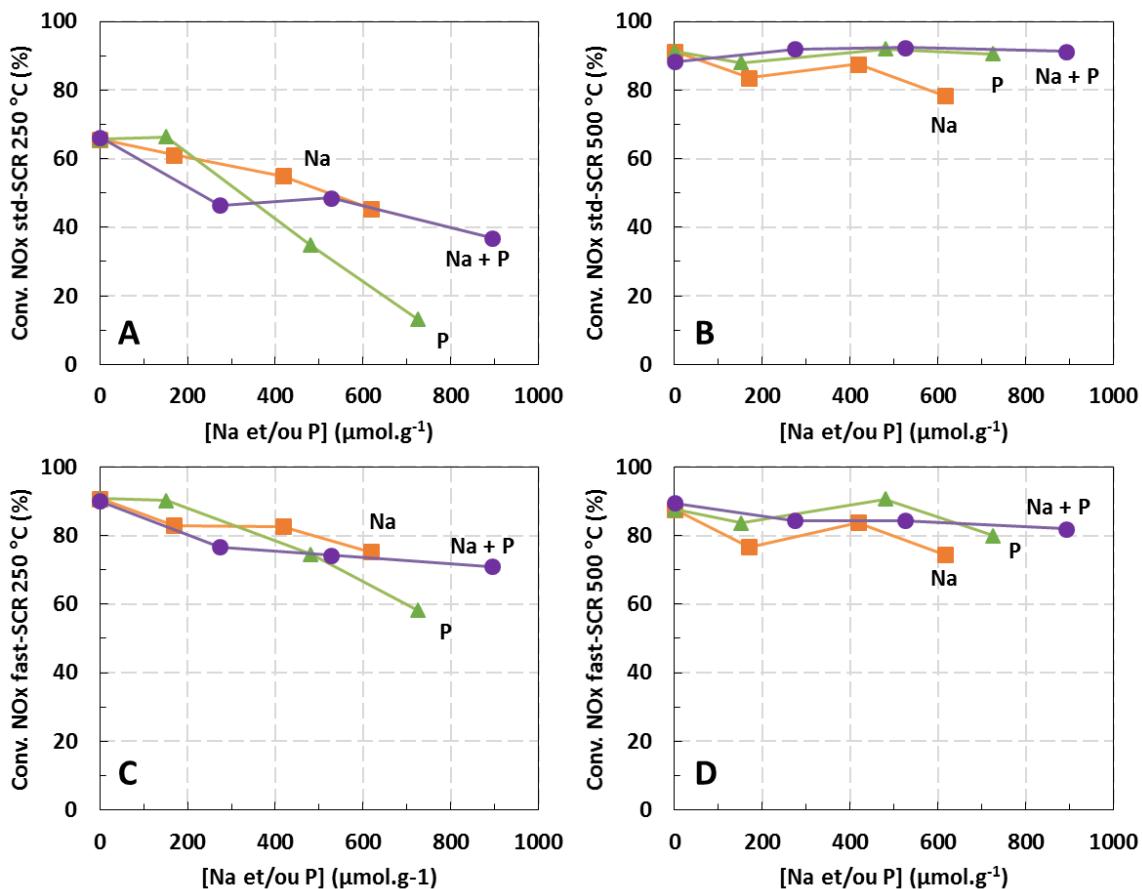


Figure III-25 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie éthanol, sur la conversion de Cu(EC)/FER en standard (A,B) et fast-SCR (C,D) à 250 °C (A,C) et 500 °C (B,D).

Pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, quel que soit le type de poison, la conversion des NO_x à 500 °C est très peu affectée, en standard (Figure III-25-B) comme en fast-SCR (Figure III-25-D) et reste supérieure ou égale à 80 % en standard-SCR. Elle reste supérieure ou égale à 70 % en fast-SCR.

A 250 °C en standard-SCR (Figure III-25-A), pour les teneurs inférieures à $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$ en minéraux, la désactivation semble plus marquée pour les catalyseurs contenant à la fois du sodium et du phosphore par rapport aux minéraux déposés séparément. Pour les teneurs supérieures, l'activité

des catalyseurs contenant à la fois Na et P est semblable aux catalyseurs contenant uniquement du sodium. Au regard de différents résultats, le phosphore est le poison le plus préjudiciable à l'activité catalytique pour l'empoisonnement par voie éthanol en standard-SCR à 250 °C.

En fast-SCR (Figure III-25-C), l'activité catalytique à 250 °C des catalyseurs empoisonnés au sodium et au phosphore est à nouveau plus proche de l'activité des catalyseurs contenant du sodium uniquement. Ainsi, comme pour les tests en standard-SCR à 250 °C, la perte d'activité catalytique est plus importante après l'empoisonnement par le phosphore.

Dans le but d'avoir une vision globale de la désactivation sur toute la gamme de température, les différentes courbes de conversion obtenues en standard-SCR avec les échantillons Cu(2,8%)/FER les plus chargés en minéraux sont représentées sur la Figure III-26. On constate que le phosphore est le poison qui a le plus d'impact sur l'efficacité DENOx. Dans le cas de l'empoisonnement au sodium seul ou au sodium et phosphore, seules les activités pour des températures inférieures à 350 °C apparaissent impactées et en plus faible proportions que l'empoisonnement par le phosphore seul. L'ajout de sodium est le seul poison qui mène à une légère baisse de la conversion des NO_x au-delà de 450 °C ($\approx 10\%$ à 500 °C), qui semble provenir de la compétition entre l'oxydation de l'ammoniac et la réduction des NO_x car la conversion de l'ammoniac demeure totale.

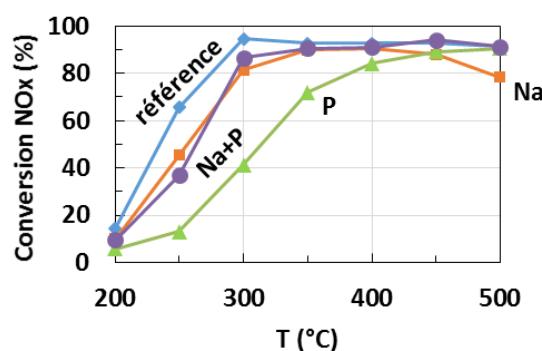


Figure III-26 : Impact de la teneur la plus élevée en sodium (620 µmol.g⁻¹) □, phosphore (725 µmol.g⁻¹) △, et sodium et phosphore (895 µmol.g⁻¹) ○ ajoutés par voie éthanol, sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER ◊ en standard-SCR de 200 à 500 °C.

Afin de déterminer si les baisses d'activité catalytique observées sont à associer plus particulièrement à l'un des deux minéraux ou bien liées à un effet cumulatif de la désactivation des deux éléments (Na ou P), la conversion des NO_x des catalyseurs contenant du phosphore et du sodium est présentée Figure III-27 en fonction de la teneur des minéraux seuls, les catalyseurs Na+P contenant des quantités équimolaires en sodium et phosphore.

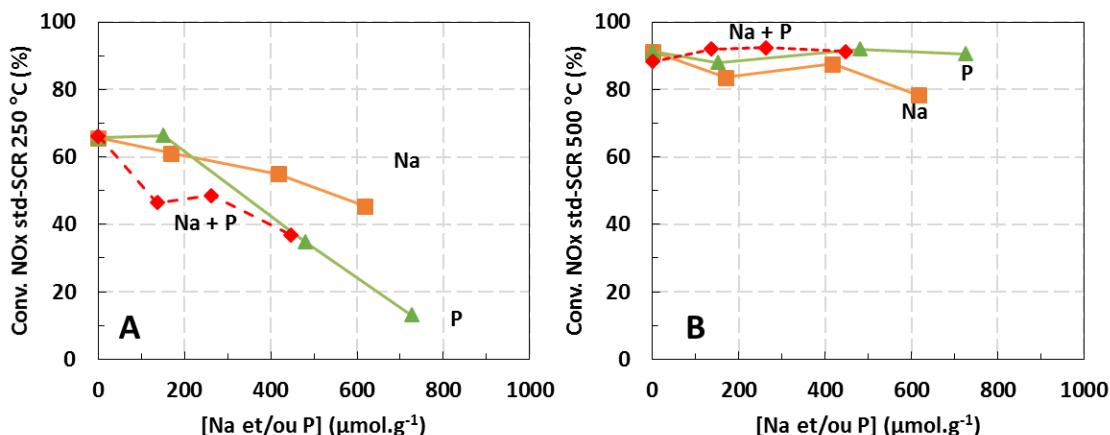


Figure III-27 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et iso teneur en sodium et phosphore ◊ ajoutés par voie éthanol, sur la conversion des NO_x de Cu/FER en standard-SCR (A) et fast-SCR (B) à 250 °C.

A 250 °C, en standard comme en fast-SCR, pour les ajouts inférieurs à 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ en minéraux, les deux minéraux présents simultanément provoquent une baisse d'activité plus importante que la baisse d'activité liée au phosphore et au sodium seuls. Pour les plus hautes teneurs, la baisse de conversion des NO_x semble être liée à la désactivation des catalyseurs par le phosphore, l'activité du catalyseur contenant 895 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium et phosphore (soit environ 450 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore) étant similaire au catalyseur contenant 480 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore seul.

A 500 °C, la conversion des NO_x reste stable quel que soit le poison ajouté.

III.4.b.ii. Catalyseurs contenant majoritairement du cuivre extra-réseau

La comparaison des désactivations observées sur les catalyseurs Cu(ER)/FER en fonction des différents ajouts de Na, et/ou P est présentée Figure III-28.

A 250 °C, en standard comme en fast-SCR (Figure III-28 A et C), la désactivation est plus prononcée après empoisonnement au sodium, alors que pour les zéolithes Cu(EC)/FER la désactivation est plus marquée après l'empoisonnement par le phosphore. A 500 °C, les tendances observées sont similaires à celles vues pour les zéolithes Cu(EC)/FER avec une activité stable, excepté pour les catalyseurs contenant du phosphore. En effet, l'activité DéNOx passe par un minimum (pour une teneur en P déposée d'environ 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) alors que la conversion de NH₃ est, dans le même temps, totale à 500 °C (aussi bien en standard-SCR qu'en fast-SCR). L'activité propre des matériaux références et empoisonnés en oxydation de NO et NH₃ sera détaillée dans le chapitre V. Ces tests spécifiques montreront cependant que l'oxydation de NO (et NH₃) varie et passe par un maximum.

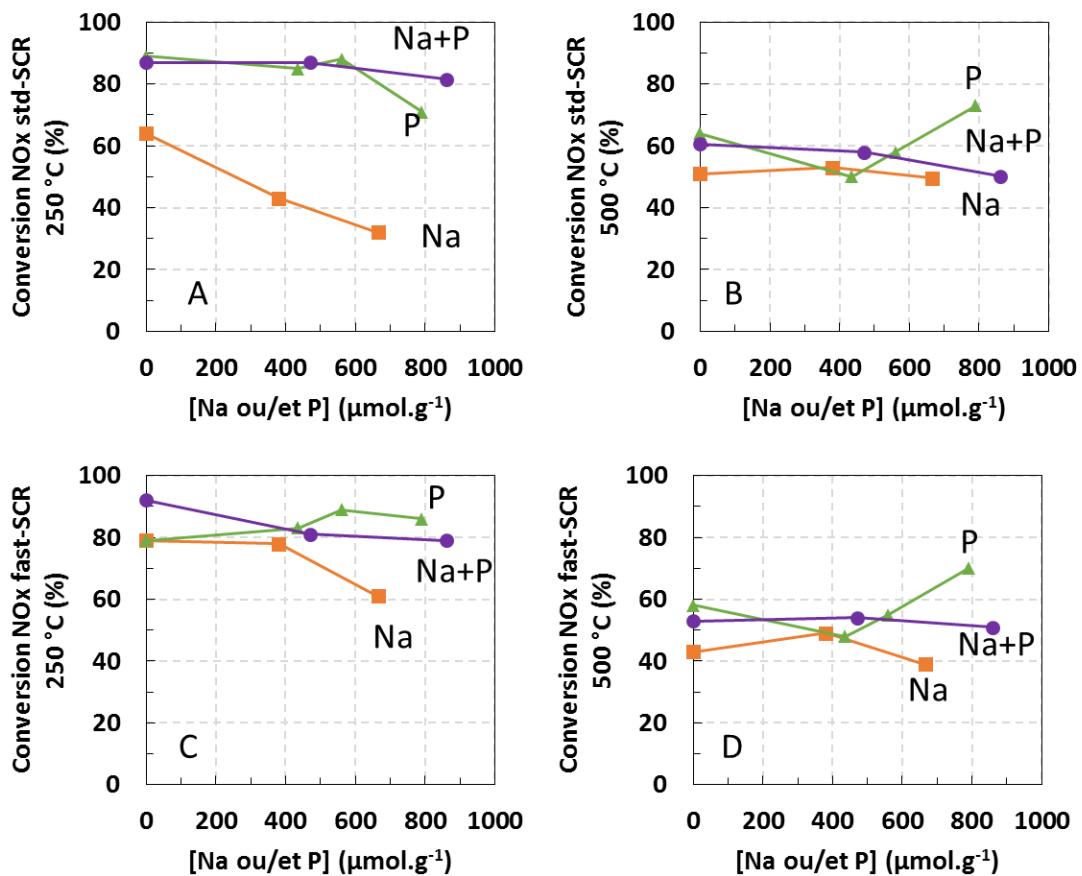


Figure III-28 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie éthanol, sur la conversion des NO_x de Cu(ER)/FER en standard (A,B) et fast-SCR (C,D) à 250 °C (A,C) et 500 °C (B,D).

III.5. Conclusion

Dans cette partie, l'étude s'est focalisée sur l'impact des éléments inorganiques (sodium et phosphore) sur l'activité en réduction des NO_x par l'ammoniac de matériaux de type Cu/FER. L'impact de ces minéraux a été étudié sur des catalyseurs présentant des différences notables sur la nature et la localisation du cuivre (Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER). De plus, deux solvants d'imprégnation ont été évalués : l'eau et l'éthanol.

Tout d'abord, il apparaît que les désactivations observées après ajout de phosphore ou de sodium sont différentes. Le sodium mène à une désactivation aux basses températures ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) quel que soit le solvant d'imprégnation de Na, avec un effet moins marqué pour l'ajout du sodium dans l'éthanol. A haute température ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$), la diminution de la conversion des NO_x est observée uniquement lors de l'imprégnation par voie aqueuse mais quelle que soit la voie d'empoisonnement, la conversion de l'ammoniac est totale. Il y a donc une compétition entre l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène et la réduction des NO_x pour les catalyseurs sodés.

Pour l'empoisonnement par le phosphore, une baisse d'activité SCR est observée à basse température ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) dès les premières teneurs, quel que soit le solvant d'imprégnation utilisé. Néanmoins, l'ajout du phosphore par voie éthanol entraîne une baisse plus limité de l'activité catalytique par rapport à l'ajout par voie aqueuse. A haute température ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, la désactivation est progressive avec l'ajout de phosphore. Au contraire, pour les catalyseurs Cu(ER)/FER, l'activité en conversion des NO_x passe par un minimum avec l'ajout de phosphore. Pour Cu(EC)/FER, la conversion de l'ammoniac est égale ou supérieure au maximum de 6 points de conversion à la conversion des NO_x , et non totale comme pour l'empoisonnement au sodium, il y a donc une baisse des propriétés RedOx plus importantes pour les catalyseurs empoisonnés au phosphore. Pour Cu(ER)/FER, la conversion de l'ammoniac à haute température est totale même après ajout de phosphore. Il y a donc une compétition entre l'oxydation de l'ammoniac et la réduction des NO_x .

L'ajout de sodium et phosphore simultanément semble entraîner, pour Cu(EC)/FER (Figure III-29), une baisse plus importante de l'activité pour les premières teneurs de minéraux ($< 300\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$) par rapport à l'effet observé lors de l'ajout de phosphore ou de sodium seul pour la même teneur totale. Pour des teneurs supérieures en sodium et phosphore, l'activité est intermédiaire à la désactivation observée pour les dépôts de sodium et de phosphore uniquement. La voie de dépôt utilisée (aqueuse ou éthanol) influence également les désactivations observées lors de l'ajout simultané de Na et P, en

comparaison à leur ajout isolé. Ainsi, l'activité SCR des catalyseurs contenant à la fois du sodium et du phosphore est plus proche de l'activité des catalyseurs contenant seulement du phosphore pour l'empoisonnement par voie aqueuse mais est plus proche de l'activité des catalyseurs contenant du sodium pour l'empoisonnement par voie éthanol. A haute température (Figure III-29-C et Figure III-29-D), pour l'empoisonnement de Na et P par voie aqueuse, l'activité est plus proche de celle du phosphore. En revanche, lors de leur dépôt par voie éthanol (EtOH), l'activité en réduction des NO_x est similaire au sodium et au phosphore ajouté séparément ; ces derniers n'entrant pas de désactivation à 500 °C.

Lorsque les minéraux sont ajoutés par voie organique, la conversion des catalyseurs est moins impactée que lors de l'ajout par voie aqueuse : pour une même teneur en minéraux (Na, P, Na et P), la conversion des NO_x est toujours supérieure lors de l'ajout par voie organique.

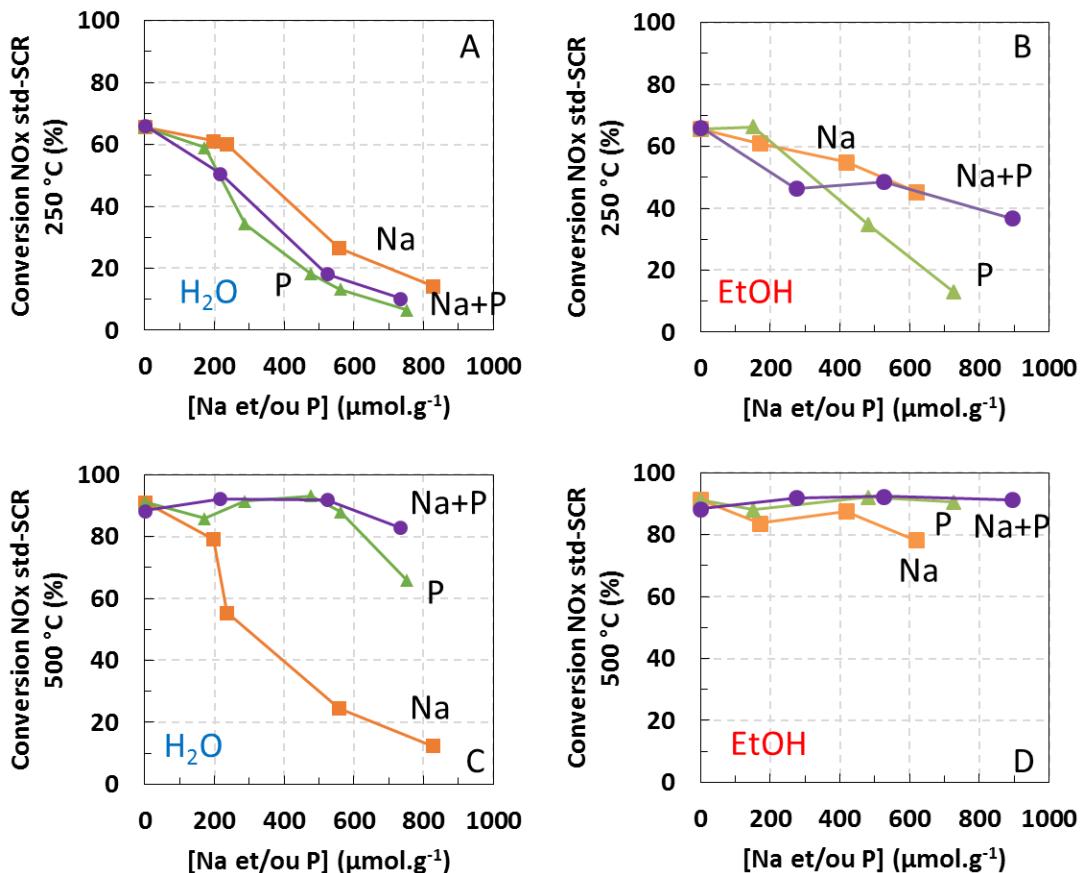


Figure III-29 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie aqueuse (A,C) ou éthanol (B,D), sur la conversion des NO_x de Cu(EC)/FER en standard-SCR à 250 °C (A,B) et 500 °C (C,D).

L'ajout de sodium et phosphore simultanément entraîne pour les catalyseurs Cu(ER)/FER (Figure III-30) une désactivation plus proche de celle du phosphore pour les deux voies d'empoisonnement à

250 °C. A haute température, la désactivation est similaire à celle du phosphore pour l'ajout par voie aqueuse, et est plus proche du sodium par voie éthanol.

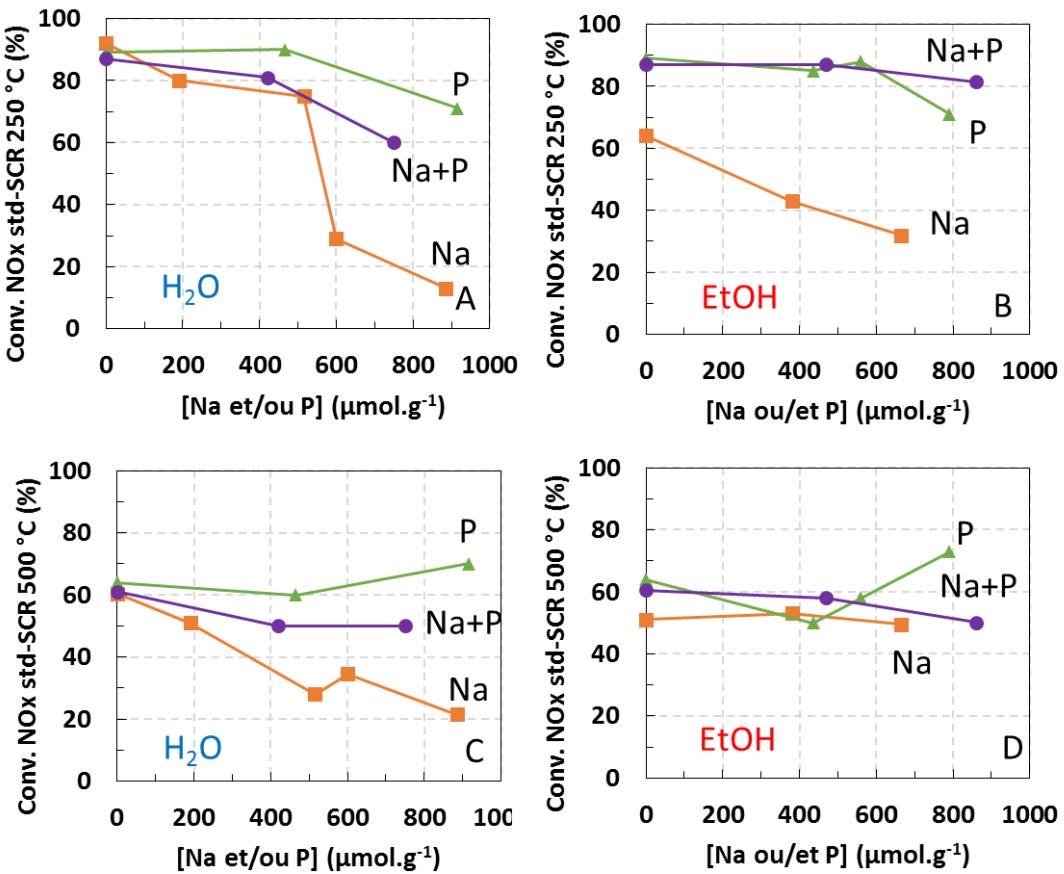


Figure III-30 : Impact de la teneur en sodium □, phosphore △, et sodium et phosphore ○ ajoutés par voie aqueuse (A,C) ou éthanol (B,D), sur la conversion des NO_x de Cu(ER)/FER en standard-SCR à 250 °C (A,B) et 500 °C (C,D).

Afin de relier les désactivations observées aux propriétés de surface des catalyseurs Cu/FER, les échantillons ont par la suite été finement caractérisés. Les différentes caractérisations réalisées sont présentées dans le chapitre IV suivant.

Références

- [1] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, 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 », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, n° 1–2, p. 48-56, mars 2010.
- [2] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of H-BEA and Fe-BEA as NH₃-SCR catalysts—effect of potassium », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 166-167, p. 277-286, mai 2015.
- [3] J. Ma, Z. Si, D. Weng, X. Wu, et Y. Ma, « Potassium poisoning on Cu-SAPO-34 catalyst for selective catalytic reduction of NOx with ammonia », *Chemical Engineering Journal*, vol. 267, p. 191-200, mai 2015.
- [4] D. W. Brookshear, K. Nguyen, T. J. Toops, B. G. Bunting, et W. F. Rohr, « Impact of Biodiesel-Based Na on the Selective Catalytic Reduction of NOx by NH₃ Over Cu-Zeolite Catalysts », *Top Catal*, vol. 56, n° 1-8, p. 62-67, mars 2013.
- [5] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of Fe-BEA as NH₃-SCR catalyst—Effect of phosphorous », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 111-123, avr. 2014.
- [6] K. Xie, K. Leistner, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, et L. Olsson, « Influence of phosphorus on Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NOx by ammonia », *Catalysis Today*, juill. 2017.

Chapitre IV : Caractérisations

Le chapitre précédent traite de l'influence du sodium et du phosphore, déposé séparément ou simultanément, sur l'activité catalytique en NH₃-SCR de catalyseurs Cu/FER. La désactivation de l'activité catalytique est différente selon (i) le poison déposé, (ii) le solvant d'imprégnation (eau - nommé par la suite voie aqueuse- ou éthanol -nommé par la suite voie éthanol-), mais aussi (iii) selon la teneur massique en cuivre des matériaux Cu/FER. Pour rappel, deux teneurs en cuivre ont été ciblées : une faible teneur (2,5 ou 2,8 %_{wt} en Cu) afin d'obtenir un catalyseur présentant majoritairement du cuivre échangé (noté par la suite Cu(EC)/FER) et une teneur plus élevée (6,1, 7,4 ou 8,0 %_{wt} en Cu) pour lesquelles les catalyseurs contiennent à la fois du cuivre échangé et du CuO (noté par la suite Cu(ER)/FER).

Cette partie est consacrée à la caractérisation de ces catalyseurs afin d'avoir une vision d'ensemble des différentes propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Les corrélations entre l'activité en NH₃-SCR et les différentes caractérisations seront ensuite discutées dans le chapitre V.

L'ensemble des paramètres (nature des minéraux, teneurs massiques déposées, solvant d'imprégnation) constitue donc au total 12 variables pour un nombre final d'échantillons de 42 (6 catalyseurs non empoisonnés, 36 contenant des minéraux). Pour rappel, l'ensemble des catalyseurs est répertorié dans le chapitre II.1.c (tableau II-2). Devant le nombre important de données récoltées, ce chapitre est organisé en trois parties : la première partie (IV.1) présente les propriétés texturales et structurales des matériaux (adsorption de N₂ et diffraction des rayons X). Dans la seconde partie (IV.2), les propriétés du cuivre dans la zéolithe sont présentées : réduction en température programmée par le dihydrogène, et adsorption de NO suivie par infra-rouge (IRTF). La dernière partie (IV.3) porte sur la caractérisation de l'acidité avec l'étude des groupements hydroxyles libres de la zéolithe, et l'adsorption de l'ammoniac suivie par IRTF. Pour chacune des caractérisations, l'influence des ajouts de sodium et/ou phosphore a été examinée. Pour chacun des minéraux, les résultats sont présentés pour les deux familles d'échantillons préparés (Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER) et en fonction du solvant d'imprégnation.

IV.1. Propriétés structurales et texturales

La modification des propriétés texturales et structurales des catalyseurs est un des paramètres pouvant expliquer la désactivation des catalyseurs. La diffraction des rayons X permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans les catalyseurs. Les résultats sont présentés partie IV.1.a. Les évolutions des surfaces spécifiques et des volumes microporeux peuvent être étudiées en appliquant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) aux isothermes d'adsorption de l'azote et sont présentées partie IV.1.b.

IV.1.a. Analyses structurales par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'une part de vérifier que la structure zéolitique est bien maintenue après ajouts de cuivre et des différents minéraux, et d'autre part d'étudier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux. Dans cette partie, seuls les catalyseurs présentant des changements de propriétés structurales ou comprenant de nouvelles phases cristallines seront présentés.

Tout d'abord, il faut noter que la structure zéolitique de type Ferrierite n'est pas impactée par le dépôt des différents minéraux (Na, P ou Na+P), quel que soit le solvant d'imprégnation utilisé (eau ou éthanol).

IV.1.a.i. Empoisonnement au sodium

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

La Figure IV-1 présente les diffractogrammes enregistrés pour le support zéolitique (sans cuivre) et le catalyseur Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de sodium (par voie aqueuse ou éthanol). Avant ajout de sodium, seuls les pics de diffractions de la zéolithe Ferrierite sont présents sur les diffractogrammes. A partir de $830 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium ajoutés par voie aqueuse, il est possible d'observer de nouvelles raies de diffraction entre 35 et 40 °, correspondant à l'oxyde de cuivre. Au contraire, après ajout de sodium par voie éthanol, aucun nouveau pic de diffraction n'est observable.

L'oxyde de cuivre est donc détectable sur les échantillons uniquement après ajout de sodium imprégné par voie aqueuse. Ce résultat peut indiquer une migration du cuivre. Cette mobilité du cuivre sera discutée plus en détail ultérieurement notamment, lors de l'étude par H₂-RTP (partie IV.2.a.i).

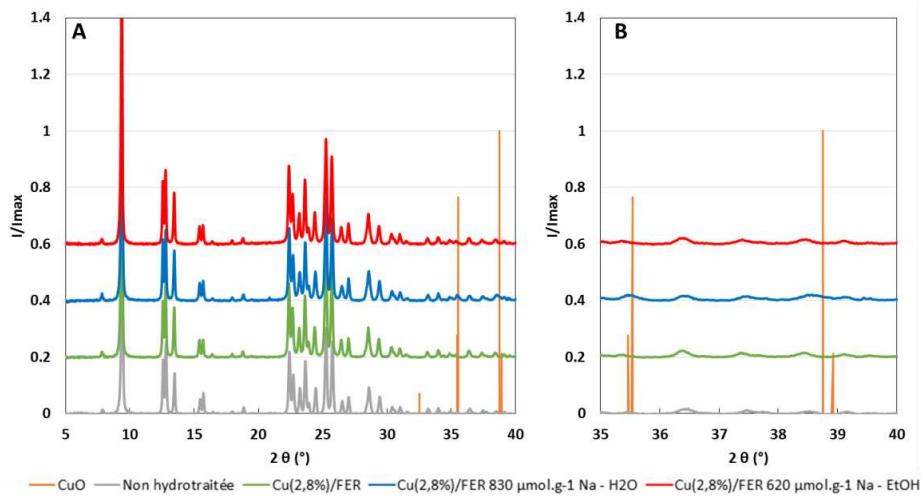


Figure IV-1 : Diffraction des rayons X des échantillons suivants : zéolithe non hydrotraitée, Cu(2,8%)/FER sans sodium, Cu(2,8%)/FER après ajout de sodium par imprégnation dans l'eau ou dans l'éthanol (A) de 5 ° à 40 °, (B) de 35 ° à 40 °.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du cuivre extra-réseau)

A l'instar des catalyseurs Cu(2,8%)/FER, les mesures de diffractions des rayons X ont été effectuées pour les échantillons Cu(6,1%)/FER empoisonné ou non au sodium. Initialement, on constate la présence d'oxyde de cuivre avec des raies de diffraction à 35,5 ° et 38,8 ° (Figure IV-2-B). Pour ces échantillons fortement chargés en Cu, le rapport Cu/Al est supérieur à 0,5, valeur seuil d'un échange supposé total des protons de la zéolithe. Ainsi, même avec un taux d'échange théorique de 100 %, la présence de cuivre extra-réseau de type CuO est attendue. Avec l'ajout de sodium par imprégnation dans l'eau, l'intensité de ces raies croît, montrant la formation d'oxyde de cuivre cristallisé supplémentaire.

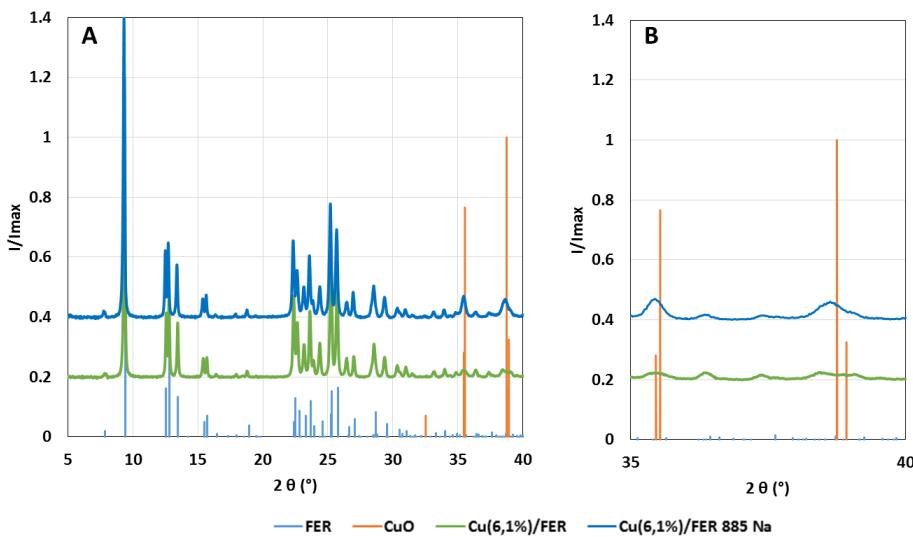


Figure IV-2 : Diffraction des rayons sur Cu(6,1%)/FER, avant et après ajout de sodium par imprégnation en voie aqueuse ainsi que les diffractogrammes théoriques de la Ferrierite et de l'oxyde de cuivre (A) de 5 ° à 40 °, (B) de 35 ° à 40 °.

IV.1.a.ii. Empoisonnement au phosphore

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Après ajout de phosphore sur les catalyseurs Cu(2,8%)/FER, aucun changement structural et aucune nouvelle phase extra-réseau ne sont observés. Les diffractogrammes correspondant sont présentés en annexe 3.a, Figure 14. Cependant, il est possible d'observer une variation de l'intensité des pics de diffraction selon l'angle pour un même catalyseur en comparaison du catalyseur de référence, ce qui peut traduire une désalumination du catalyseur [1]. Ce résultat est par ailleurs validé par l'étude des bandes de structure de la zéolithe par infrarouge. En effet, la bande de vibration interne aux groupements TO_4 à environ 1100 cm^{-1} , est sensible au rapport Si/Al (annexe 3.b, figure 15). Après ajout de phosphore, un décalage vers les plus hauts nombres d'onde est observé, ce qui traduit la désalumination du catalyseur (chapitre II.2.c.ii).

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du cuivre extra-réseau)

Les diffractions des rayons X ont été effectuées sur l'échantillon Cu(7,4%)/FER avant et après empoisonnement au phosphore. Ce catalyseur Cu(7,4%)/FER contient initialement du CuO, visible par les raies de diffraction à $35,5^\circ$ et $38,8^\circ$ (Figure IV-3).

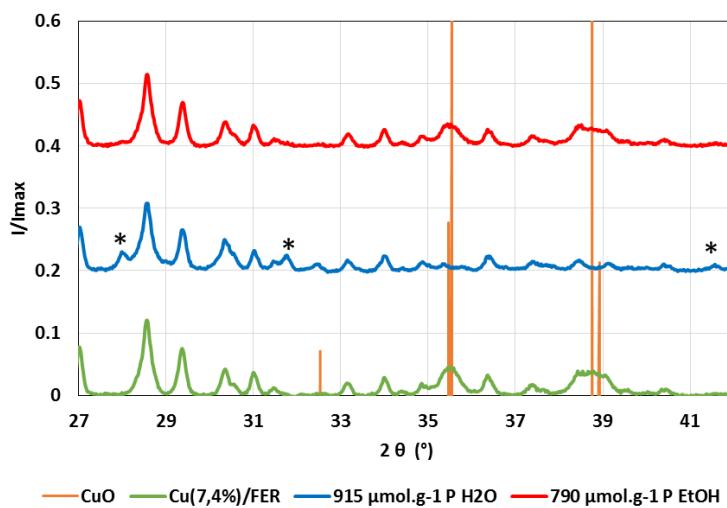


Figure IV-3 : Diffraction des rayons X sur Cu(7,4%)/FER, avant et après ajout de phosphore par imprégnation dans l'eau et dans l'éthanol.

Après ajout de phosphore, l'empoisonnement par voie aqueuse mène à l'apparition de nouveaux pics à 28° , $31,7^\circ$, $41,5^\circ$. Différents diffractogrammes de référence ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PH}_3\text{O}_7)$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$, AlPO_4 , CuAlO_2 ...) ont été comparés à ces nouveaux pics de diffraction mais aucun ne correspond à la/aux nouvelle(s) phase(s). Par ailleurs, on observe pour ce catalyseur une baisse de l'intensité des pics de diffractions relatifs au CuO par rapport au pic de diffraction d'intensité maximale de la zéolithe, ce qui peut s'expliquer soit par la perte de cuivre cristallisé, soit par une

redisposition du cuivre, ou encore par la formation d'une phase supplémentaire traduisant une interaction du phosphore avec le CuO initial.

Après ajout du phosphore par imprégnation dans l'éthanol, aucune formation de nouvelle phase est notée. Cependant, une légère baisse d'intensité des pics de diffraction de CuO est de nouveau observée. Toutefois, cette baisse d'intensité demeure moins marquée qu'après ajout du phosphore par voie aqueuse.

Ainsi, les deux voies d'empoisonnement au phosphore semblent impacter le cuivre extra-réseau initialement présent dans les catalyseurs, avec une baisse d'intensité des pics de diffraction relatifs à CuO, en particulier pour l'empoisonnement par voie aqueuse. L'empoisonnement par voie aqueuse mène par ailleurs à la formation d'une nouvelle phase, non déterminée à ce jour.

IV.1.a.iii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Comme attendu, pour le catalyseur Cu(2,5%)/FER peu chargé en cuivre, aucune présence de CuO n'est détectable avant empoisonnement par Na et P (Figure IV-4-B). La seule phase cristalline détectée est la Ferrierite. Après ajout de sodium et phosphore par voie aqueuse, le CuO n'est pas détecté par DRX. Après ajout de simultané de sodium et phosphore par voie éthanol, de nouvelles raies de diffractions sont observables et correspondent au phosphate d'aluminium (Figure IV-4-A), phase qui n'avait pas été observée lors des empoisonnements au phosphore seul.

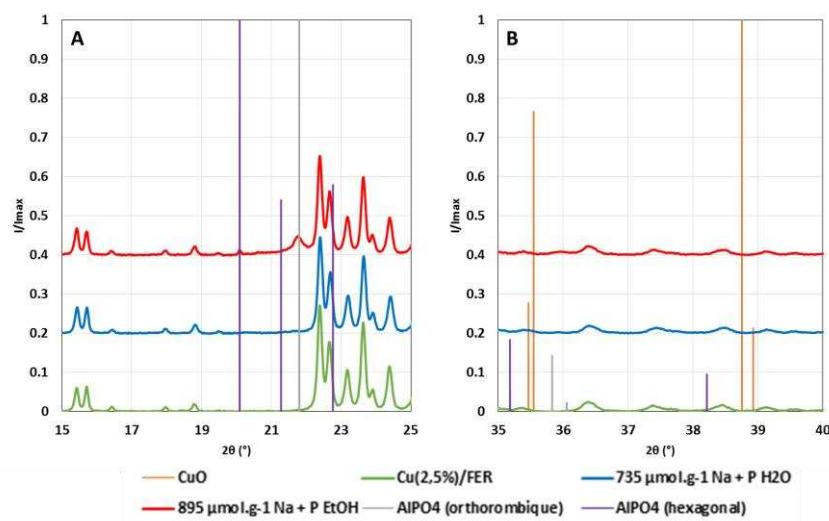


Figure IV-4 : Diffraction des rayons X sur Cu(2,5%)/FER, avant et après ajout simultané de sodium et phosphore, par imprégnation en milieu aqueux ou éthanol (A) de 15 ° à 25 °, (B) de 35 ° à 40 °.

Le phosphate d'aluminium est donc détecté uniquement après dépôt de sodium et phosphore par voie éthanol.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du cuivre extra-réseau)

La présence de CuO est détectée sur ce matériau Cu(8,0%)/FER avant ajout de sodium et phosphore (Figure IV-5-B). Aucune nouvelle phase extra-réseau n'est observée après ajout de minéraux par voie aqueuse. Par voie éthanol, la présence d'une nouvelle phase, AlPO₄ est observée, comme sur le catalyseur Cu(2,5%)/FER après co-ajout de Na et P par voie éthanol.

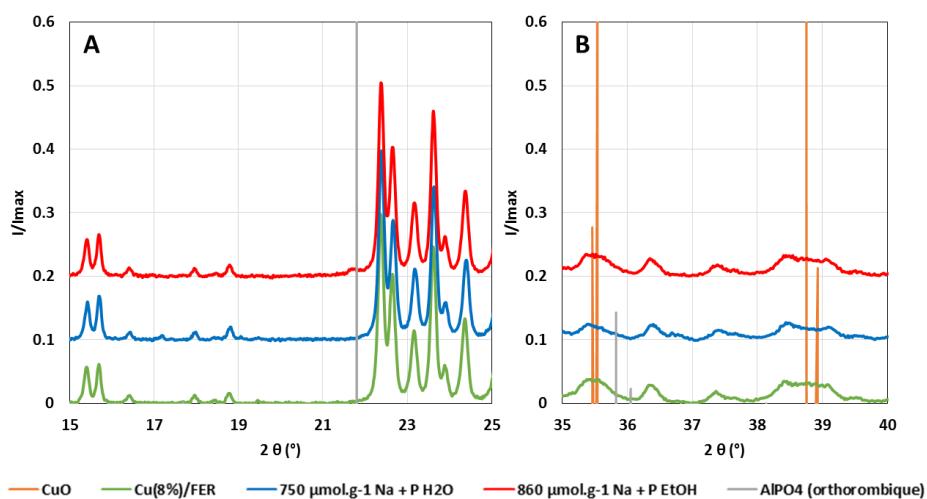


Figure IV-5 : Diffraction des rayons X sur Cu(8,0%)/FER, avant et après ajout du sodium et phosphore par imprégnation en voie aqueuse ou éthanol (A) de 15 ° à 25 °, (B) de 35 ° à 40 °.

Finalement, le co-empoisonnement par Na et P sur Cu(8,0%)/FER par voie aqueuse n'entraîne pas de changement structuraux. Au contraire, l'ajout simultané de Na et P par voie éthanol conduit à la détection de phosphate d'aluminium AlPO₄.

Une synthèse des différents résultats est présentée dans le Tableau IV-2 en conclusion de cette partie « Propriétés structurales et texturales » (partie IV.1.c.).

IV.1.b. Propriétés texturales obtenues par BET

Les résultats des différentes analyses BET sont regroupés dans le Tableau IV-1. Initialement, les catalyseurs non dopés ont une surface spécifique comprise entre 300 et 350 m².g⁻¹, un volume microporeux compris entre 0,11 et 0,13 cm³.g⁻¹, et un volume total compris entre 0,18 et 0,22 cm³.g⁻¹. Les parties suivantes détaillent successivement les résultats après empoisonnement par le sodium, le phosphore ou bien par les deux éléments.

Tableau IV-1 : BET des échantillons avant et après empoisonnement au sodium, phosphore déposés séparément ou simultanément pour les catalyseurs Cu(EC)/FER et les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Minéraux		Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _μ (cm ³ .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)
Na	Cu(EC)/FER	Cu(2,8%)/FER	352	0,12	0,22
		830 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	270	0,11	0,17
		620 µmol.g ⁻¹ - EtOH	251	0,06	0,15
	Cu(ER)/FER	Cu(6,1%)/FER - référence voie H ₂ O	352	0,11	0,22
		885 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	235	0,09	0,16
		Cu(6,1%)/FER - référence voie EtOH	315	0,12	0,19
		665 µmol.g ⁻¹ - EtOH	251	0,09	0,15
P	Cu(EC)/FER	Cu(2,8%)/FER	352	0,12	0,22
		750 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	334	0,12	0,17
		725 µmol.g ⁻¹ - EtOH	287	0,09	0,17
	Cu(ER)/FER	Cu(7,4%)/FER	318	0,12	0,18
		915 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	289	0,11	0,17
		790 µmol.g ⁻¹ - EtOH	311	0,11	0,18
Na+P	Cu(EC)/FER	Cu(2,5%)/FER	348	0,13	0,20
		735 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	308	0,13	0,16
		895 µmol.g ⁻¹ - EtOH	297	0,12	0,17
	Cu(ER)/FER	Cu(8,0%)/FER	311	0,12	0,18
		735 µmol.g ⁻¹ - H ₂ O	296	0,12	0,17
		895 µmol.g ⁻¹ - EtOH	289	0,11	0,17

IV.1.b.i. Empoisonnement au sodium

Pour le matériau peu chargé en cuivre (Cu(2,8%)/FER), la surface spécifique est de 350 m².g⁻¹ environ. Après ajouts de sodium par voie aqueuse ou éthanol, la surface spécifique diminue, de respectivement, 23 % pour 830 µmol.g⁻¹ de sodium et 29 % pour 620 µmol.g⁻¹ de sodium. Cela

semble indiquer que le dépôt de Na par voie éthanol conduit à une baisse plus importante de la surface spécifique. Cependant, le volume poreux est impacté différemment, avec une baisse plus marquée du volume microporeux que du volume total lors de l'imprégnation de Na dans l'éthanol. Cette baisse de l'aire BET peut donc être attribuée à un bouchage des pores, favorisé par le dépôt de Na dans l'éthanol.

Pour rappel, pour les échantillons Cu(6,1%)/FER, deux lots de catalyseurs contenant la même quantité de cuivre (6,1%) ont été synthétisés. L'un a servi pour l'empoisonnement par voie aqueuse, l'autre a été utilisé pour l'empoisonnement par voie éthanol. Bien que présentant la même quantité de cuivre, l'analyse texturale des deux échantillons montre une différence concernant l'aire BET avec des surfaces de 315 et 352 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Les volumes microporeux de ces deux échantillons sont proches (0,11 et 0,12 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), mais les volumes totaux des pores diffèrent (0,22 et 0,19 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). L'imprégnation de Na (dans l'eau ou dans l'éthanol) conduit globalement à une baisse de la surface spécifique accompagnée essentiellement d'une diminution du V_{total} , de 0,22 à 0,16 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'empoisonnement par voie aqueuse et de 0,19 à 0,15 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'empoisonnement par voie éthanol. Le volume microporeux demeure inchangé.

L'ensemble de ces résultats confirme à nouveau une altération des propriétés texturales des catalyseurs différente selon le solvant d'imprégnation du sodium (eau ou éthanol). De plus, la baisse de la surface spécifique semble majoritairement liée à une diminution du volume poreux total.

IV.1.b.ii. Empoisonnement au phosphore

Pour le catalyseur contenant 2,8% de cuivre, de surface spécifique d'environ 350 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, l'ajout de phosphore affecte également les propriétés texturales des catalyseurs. Après ajout de 725 à 750 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de phosphore suivant le solvant (éthanol ou eau, respectivement), la surface spécifique diminue de respectivement 20 % et 5 %. Cette baisse plus importante de la surface spécifique avec l'éthanol a déjà été rencontrée lors du dépôt de Na.

Pour les deux solvants d'imprégnation, le volume poreux total diminue de 0,22 à 0,17 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Cependant, la baisse du volume microporeux est plus marquée pour l'empoisonnement dans l'éthanol. La baisse de l'aire BET peut de nouveau être attribuée à un bouchage des pores, le bouchage des micropores semblant être favorisé lors de l'ajout de phosphore par voie éthanol. Le second facteur pouvant expliquer la perte de surface spécifique est la désalumination des catalyseurs, comme discuté dans la partie IV.1.a.ii.

Le catalyseur Cu(7,4%)/FER a une surface spécifique d'environ $320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Après ajout de phosphore, la baisse de surface spécifique est plus limitée que pour Cu(2,8%)/FER, quel que soit le solvant d'imprégnation. La diminution de surface spécifique est au maximum de 10 % pour l'empoisonnement par voie aqueuse, avec des volumes, total et microporeux, qui changent peu. Ces résultats semblent montrer une altération des propriétés de surface plus faible pour l'échantillon Cu(7,4%)/FER en comparaison de Cu(2,8%)/FER.

IV.1.b.iii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

Si la surface spécifique initiale du catalyseur Cu(2,5%)/FER est d'environ $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, l'ajout simultané de sodium et phosphore entraîne une légère diminution, avec une perte jusqu'à 15 % après co-ajout de $895 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium et phosphore par voie éthanol. Pour les deux solvants d'imprégnation, l'ajout de Na+P par voie aqueuse ou éthanol entraîne une baisse du volume poreux à, respectivement, $0,16$ et $0,17 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, contre initialement $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Le volume microporeux reste lui inchangé. De nouveau, la baisse de la surface BET peut être attribuée à un bouchage des pores.

Le catalyseur Cu(8,0%)/FER a une surface spécifique initiale d'environ $310 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'ajout de sodium et phosphore conduit à une diminution au maximum de 7 % de la surface spécifique, observée lors de l'ajout $895 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium et phosphore par voie éthanol. La baisse des volumes totaux et microporeux est limitée pour les deux voies d'empoisonnement.

Finalement, les propriétés texturales sont peu affectées après ajout de Na+P sur Cu(8,0%)/FER, et l'altération des propriétés texturales est légèrement plus marquée pour le catalyseur Cu(2,5%)/FER.

IV.1.c. Conclusion

Les principaux impacts des différents minéraux sur les propriétés texturales et structurales des catalyseurs sont regroupés dans le Tableau IV-2. Globallement, on constate que le sodium est le poison affectant le plus les propriétés texturales et structurales des catalyseurs. En particulier, l'ajout de sodium seul par voie aqueuse entraîne la formation de CuO cristallisé, au contraire de l'ajout simultané de sodium et phosphore par voie aqueuse. L'ajout de sodium et phosphore par voie éthanol entraîne la formation de AlPO₄, phase qui n'est pas détectée lors de l'ajout de phosphore seul par voie éthanol.

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des propriétés texturales et structurales des catalyseurs avant et après empoisonnement des catalyseurs.

Minéraux	Cuivre	Voie d'empoisonnement	S _{BET}	DRX
Na	Cu(EC)/FER	H ₂ O	↘↘	Formation CuO
		EtOH	↘↘	
	Cu(ER)/FER	H ₂ O	↘↘	Formation CuO
		EtOH	↘↘	
P	Cu(EC)/FER	H ₂ O	↘	
		EtOH	↘↘	
	Cu(ER)/FER	Phase extra-réseau		
		H ₂ O	↓	Redispersión CuO ou diminution de la cristallinité de CuO
		EtOH	↘	
Na + P	Cu(EC)/FER	H ₂ O	↘	
		EtOH	↘	Formation AlPO ₄
	Cu(ER)/FER	H ₂ O	↘	
		EtOH	↘	Formation AlPO ₄

IV.2. Caractérisation du cuivre

Cette partie porte spécifiquement sur la caractérisation du cuivre présent dans les catalyseurs. Celui-ci apporte les propriétés d'oxydo-réduction nécessaires à la réaction de SCR visée. Le cuivre a été caractérisé par :

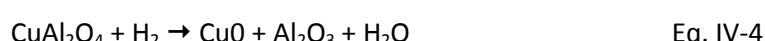
- Réduction en température programmée par H₂ (partie IV.2.a.) ;
- Adsorption de NO suivie par infra-rouge (partie IV.2.b.).

IV.2.a. Réduction en température programmée par le dihydrogène (H₂-RTP)

La réduction en température programmée par le dihydrogène a été notamment utilisée pour caractériser les différentes phases du cuivre présentes dans les catalyseurs. Différents paramètres intrinsèques aux catalyseurs peuvent influencer les températures de réduction : le rapport Si/Al [2], la présence de sodium en position d'échange en comparaison de la forme protonnée [2], [3], ou la teneur en cuivre [4]. De plus, les conditions opératoires peuvent faire varier les températures de réduction, comme par exemple la concentration en dihydrogène ou la rampe de température.

Les zéolithes échangées au cuivre présentent majoritairement deux pics de réduction associés aux deux étapes de réduction du cuivre en position d'échange [3], [4]. La préparation de catalyseurs à faible teneur en cuivre (avec uniquement du cuivre échangé) a permis d'identifier dans nos conditions d'analyse un premier pic de réduction à environ 340 °C, correspond à la réduction du cuivre de Cu^{II} en Cu^I (Eq. IV-1). Un deuxième pic de même surface a été observé à 940 °C, et correspond à la réduction du Cu^I en Cu⁰ (Eq. IV-2). Les résultats issus de la littérature et les tests de réduction de Cu/Al₂O₃ réalisés au laboratoire montrent que la réduction de l'oxyde de cuivre a lieu autour de 300 °C (Eq. IV-3). Les espèces qui se réduisent entre 300 et 800 °C sont considérées comme étant de l'aluminate de cuivre (Eq. IV-4). L'aluminate de cuivre peut en effet se former par interaction du cuivre avec une phase alumine extra-réseau provenant de la désalumination de la zéolithe. Cette désalumination a été suspectée lors de l'étude des bandes de structure de la charpente zéolitique par infra-rouge (bandes T-O-T, annexe 3.b, Figure 16).

Les différentes réactions de réductions relatives à la réduction du cuivre sont listées ci-dessous :



Les résultats de H₂-RTP sont présentés en partie IV.2.a.i, IV.2.a.ii et IV.2.a.iii pour respectivement l’empoisonnement au sodium, au phosphore et au dépôt simultané de sodium et phosphore. La Ferrierite seule ne présente pas de pic de réduction sur toute la gamme de température étudiée (50 à 1000 °C).

Indépendamment du catalyseur considéré, le nombre de moles de dihydrogène consommées correspond au nombre de moles du cuivre présent dans les échantillons. Ceci indique que pour les 42 matériaux caractérisés, le cuivre est donc initiallement sous forme Cu^{II}, avant réduction et est totalement réduit en Cu⁰ à 1 000 °C.

IV.1.a.i. Empoisonnement au sodium

Il a été montré par DRX que le dépôt de sodium par voie aqueuse favorise la formation de CuO sur Cu(2,8%)/FER et entraîne la formation de CuO supplémentaire pour Cu(6,1%)/FER.

Les réductions en température programmée pourraient permettre d'établir un lien entre l'efficacité catalytiques et l'état du cuivre. Les analyses des profils de H₂-RTP avant et après ajout de sodium sont présentées tout d'abord pour Cu(2,8%)/FER, pour les deux solvants d'imprégnation du sodium. La même démarche est ensuite appliquée pour le catalyseur Cu(6,1%)/FER.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Les différents profils de réduction en température programmée par le dihydrogène (H₂-RTP) avant et après ajout du sodium sont présentés Figure IV-6-A et Figure IV-6-B selon les différentes voies d'imprégnation (aqueuse ou éthanol).

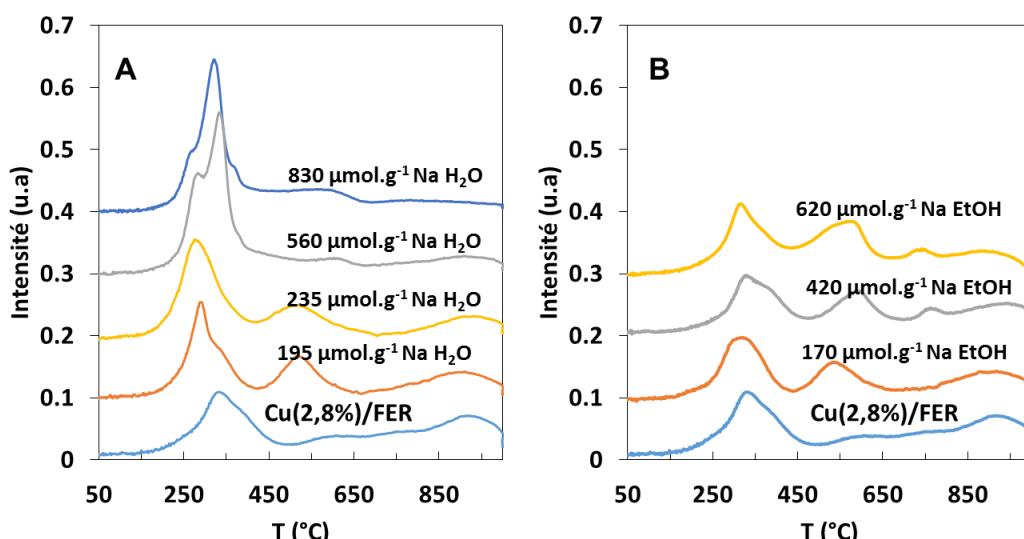


Figure IV-6 : Impact de la teneur en sodium (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$) ajouté par imprégnation par voie aqueuse (A) ou éthanol (B) sur les profils de H₂-RTP du catalyseur Cu(2,8%)/FER.

Avant empoisonnement, le profil du catalyseur référence Cu(2,8%)/FER présente deux pics de réduction. L'un à basse température (≈ 340 °C), le second à haute température (≈ 940 °C), attribué à la réduction en deux étapes du cuivre échangé. La consommation de dihydrogène entre 450 et 750 °C est attribuée à la réduction de l'aluminate de cuivre.

Dès les premières teneurs en sodium imprégné dans l'eau, les profils de H₂-RTP sont significativement modifiés (Figure IV-6-A). Le pic de réduction aux hautes températures ($T > 850$ °C), attribué à la seconde étape de réduction du cuivre échangé, diminue avec la teneur en sodium. Comme indiqué dans la partie expérimentale, la consommation de dihydrogène de ce dernier pic quantifie la quantité de Cu^I réduit en Cu⁰ (Eq. IV-2), qui est identique à la quantité de réducteur consommée pour sa formation par réduction du Cu^{II} échangé (Eq. IV-1). La baisse de la consommation d'hydrogène à haute température traduit donc la baisse du pourcentage de cuivre échangé après ajout de Na au catalyseur référence. Le premier pic de réduction, correspondant à la première étape de réduction de Cu^{II} échangé en Cu^I, est décalé vers les basses températures. Cette observation est en accord avec d'autres études montrant une baisse de la température de réduction du cuivre pour une zéolithe sodée, en comparaison d'une même zéolithe hydrogénée [2], [3]. Une seconde composante devient décelable dans le premier pic de réduction pour les catalyseurs sodés. Cet épaulement est plus marqué pour les catalyseurs les plus chargés en Na (830 µmol.g⁻¹). La quantité de H₂ consommée pour réduire le Cu^{II} échangé dans cette gamme de température (250-450 °C) étant identique à celle du pic de réduction du Cu^I ($T > 850$ °C), la consommation de H₂ relative à d'autres espèces que le cuivre échangé peut être déterminée. Elle est attribuée à une réduction additionnelle de cuivre sous la forme CuO, en accord avec l'analyse DRX qui a montré l'apparition de CuO après ajout de sodium par voie aqueuse (IV.1.a.i). De plus, on constate l'apparition d'un pic de réduction marqué vers 500 °C pour les teneurs comprises entre 195 et 235 µmol.g⁻¹ de sodium, attribuable à la réduction d'aluminate de cuivre.

Lors de l'imprégnation du sodium par voie éthanol (Figure IV-6-B), on note surtout la croissance du pic à environ 500 °C attribué à de l'aluminate de cuivre, comme observé lors de l'imprégnation du sodium par voie aqueuse. Un nouveau pic de réduction apparaît vers 750 °C pour 420 et 620 µmol.g⁻¹ de sodium, qui n'a pu être attribué. On peut constater qu'à plus haute température, la réduction de Cu^I en Cu⁰ est toujours nettement présente, contrairement à ce qui a été observé pour le catalyseur imprégné par voie aqueuse. Il y a donc très clairement un maintien du cuivre échangé.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du cuivre extra-réseau)

Les profils de H₂-RTP des catalyseurs fortement chargés en cuivre et empoisonnés au sodium sont présentés Figure IV-7-A et Figure IV-7-B en fonction du solvant d'imprégnation.

Avant ajout de Na, trois pics de réduction sont détectés : le premier entre 250 et 300 °C, le second entre 450 et 500 °C et le dernier aux températures supérieures à 800 °C. Comme vu précédemment, la réduction à haute température (> 800 °C) traduit la présence de cuivre échangé dans la zéolithe. Le pic de réduction à 450-500 °C correspond à de l'aluminate de cuivre. Entre 250 et 300 °C, deux espèces se réduisent : le cuivre échangé se réduisant en Cu¹, et l'oxyde de cuivre CuO (déTECTé par DRX).

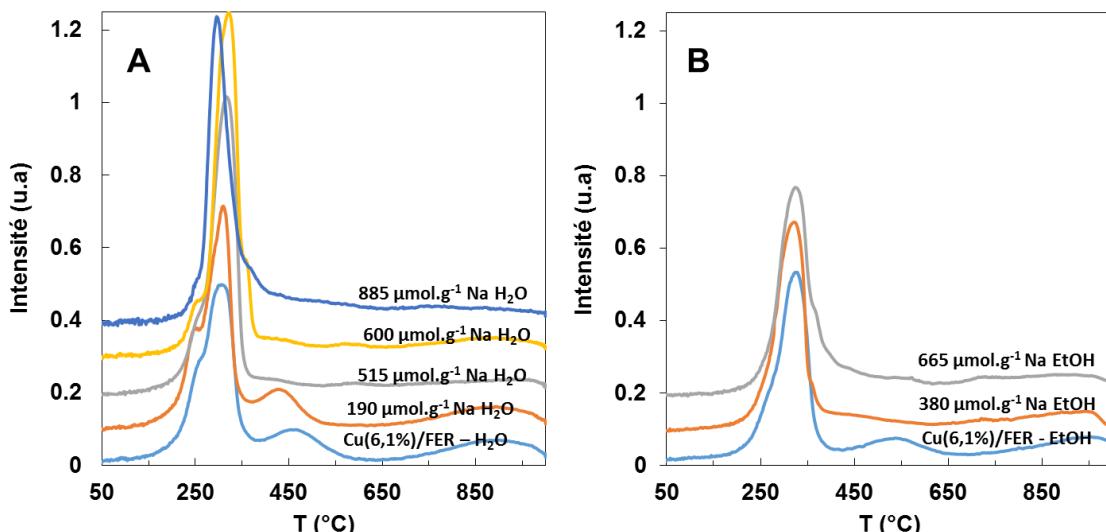


Figure IV-7 : Réductions en température programmée par H₂ de Cu(6,1%)/FER avant et après imprégnation du sodium par voie aqueuse (A) ou éthanol (B).

Après imprégnation du sodium par voie aqueuse (Figure IV-7-A) les profils de H₂-RTP sont significativement modifiés. La consommation de dihydrogène à haute température (correspondant à la réduction de Cu¹ en Cu⁰) diminue. Ainsi, la proportion de cuivre échangé diminue avec l'augmentation de la teneur en sodium. Parallèlement, une consommation croissante de dihydrogène est constatée entre 250 et 300 °C qui est attribuée à la fois à la réduction de CuO et à la réduction de Cu^{II} en Cu^I. Ainsi, l'ajout de sodium par voie aqueuse entraîne la formation d'oxyde de cuivre au détriment du cuivre en position d'échange. Ce résultat est confirmé par la DRX qui montre la formation d'oxyde de cuivre supplémentaire. Par ailleurs, pour les hautes teneurs en sodium (> 515 µmol.g⁻¹), le pic de réduction de l'aluminate de cuivre (450 - 500 °C) disparaît.

Après imprégnation du sodium par voie éthanol, les profils de H₂-RTP varient peu (Figure IV-7-B), hormis pour le pic de réduction de l'aluminate de cuivre qui décroît à nouveau. Une interaction entre le sodium et l'aluminium extra-réseau pourrait empêcher la formation de l'aluminate de cuivre lors de l'hydrotraitements de 16 heures à 600 °C. On constate toujours la réduction à haute température (> 800 °C) de Cu¹ en Cu⁰, il y a donc un maintien du cuivre en position d'échange.

Finalement, l'empoisonnement par voie aqueuse entraîne la formation de CuO. Au contraire, l'empoisonnement par voie éthanol affecte peu la distribution du cuivre.

- Bilan sur l'empoisonnement au sodium

Les différents profils de H₂-RTP avant et après empoisonnement au sodium, pour les deux teneurs en cuivre et les deux voies d'empoisonnement ont été déconvolus afin de déterminer la distribution des différentes espèces de cuivre (CuO, cuivre échangé, aluminate de cuivre). Le mode de calcul du pourcentage des différentes phases est présenté dans le chapitre II.2.d.i. Les résultats présentés Figure IV-8 permettent d'avoir une vision globale des pourcentages des différentes phases présentes dans les catalyseurs.

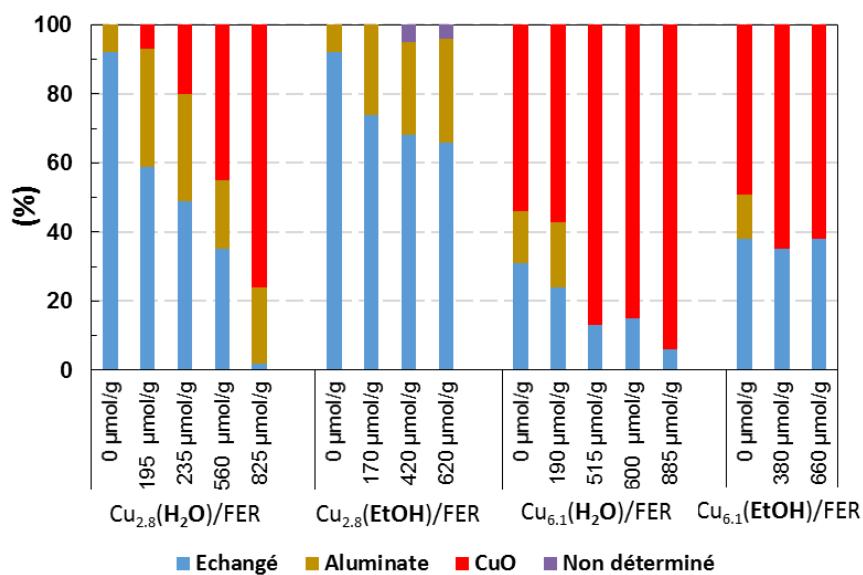


Figure IV-8 : Distribution des espèces de cuivre en fonction de la teneur en sodium et du solvant utilisé pour les catalyseurs Cu(2,8%)/FER et Cu(6,1%)/FER.

Initialement, l'échantillon Cu(2,8%)/FER contient très majoritairement du cuivre échangé (~ 90 %). L'ajout de sodium par voie aqueuse entraîne la formation d'oxyde de cuivre au détriment du cuivre échangé. Durant la procédure d'imprégnation du sodium, le sodium et le cuivre peuvent être en compétition pour prendre les positions d'échange de la zéolithe. Par conséquent, une partie du cuivre échangé peut avoir migré de la structure zéolitique, ce qui a pour conséquence la formation de CuO. Lors de l'ajout de sodium par voie éthanol, le pourcentage de cuivre échangé diminue au

profit d'aluminate de cuivre. Le cuivre échangé reste cependant l'espèce majoritaire ($\approx 65\%$ de cuivre échangé après ajout de $620 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium). Finalement, l'imprégnation de Na dans l'éthanol impacte beaucoup moins la distribution des espèces cuivrées que l'imprégnation par voie aqueuse.

Pour les deux catalyseurs non sodés contenant 6,1 % de cuivre, la moitié du cuivre est sous forme CuO. Ces catalyseurs contiennent par ailleurs environ 10 % d'aluminate de cuivre et entre 30 et 40 % de cuivre échangé. Après ajout de sodium par voie aqueuse, les teneurs en cuivre échangé et aluminate de cuivre diminuent à nouveau au profit de l'oxyde de cuivre. Pour $885 \mu\text{mol.g}^{-1}$, de sodium il reste moins de 10 % de cuivre échangé. Par voie éthanol, la proportion de cuivre échangé varie peu, seul l'aluminate de cuivre disparait au profit de l'oxyde de cuivre.

Par voie aqueuse, l'ajout de sodium favorise la formation d'oxyde de cuivre au détriment du cuivre échangé.

Par voie éthanol, peu de changements sont observés.

IV.2.a.i. Empoisonnement au phosphore

Dans cette partie, l'impact de l'ajout de phosphore sur les catalyseurs de type Cu/FER va être étudié par H₂-RTP. Comme pour l'empoisonnement par le sodium, l'effet du phosphore sera dans un premier temps présenté sur les catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé (Cu(2,8%)/FER), puis sur les catalyseurs contenant du CuO (Cu(7,4%)/FER).

Les premiers résultats avancés par l'analyse des diffractogrammes semblent indiquer une redispersion ou une perte de cristallinité du cuivre (CuO) pour les échantillons Cu(ER)/FER. Les réductions en température programmée sont réalisées pour confirmer si la désactivation catalytique peut provenir de changements d'état du cuivre.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Les profils de réduction en température programmée sous dihydrogène (H₂-RTP) des catalyseurs Cu(2,8%)/FER empoisonnés au phosphore par voie aqueuse ou éthanol sont présentés Figure IV-9. Comme vu précédemment, le catalyseur non empoisonné présente deux pics de réductions attribués à la réduction en deux étapes du cuivre échangé (Cu^{II} en Cu^I vers 340 °C et Cu^I en Cu⁰, vers 940 °C), ainsi qu'une consommation de dihydrogène entre 440 et 700 °C attribuée à l'aluminate de cuivre.

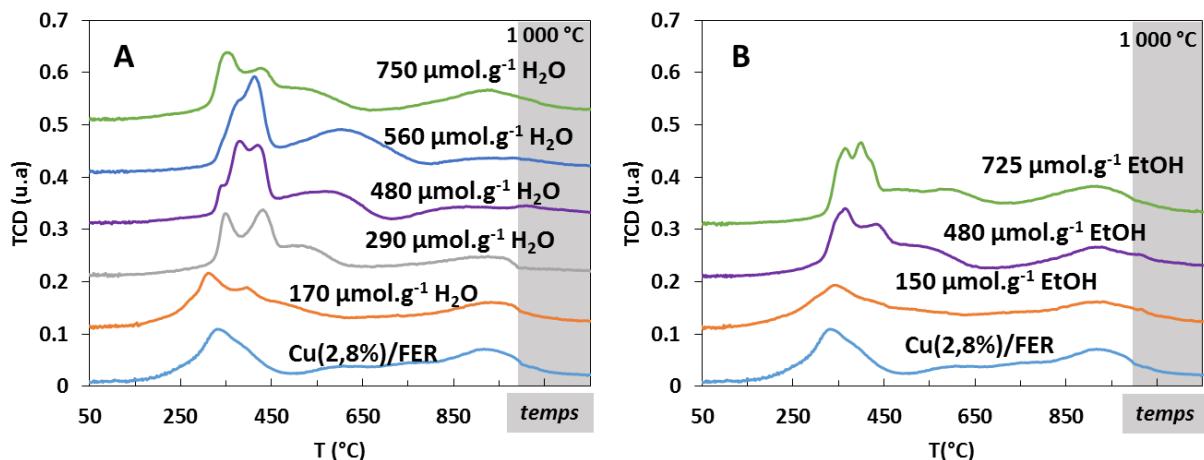


Figure IV-9 : Impact de la teneur en phosphore (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$) ajouté par imprégnation par voie aqueuse (A) ou éthanol (B) sur les profils de H_2 -RTP du catalyseur Cu(2,8%)/FER.

Après ajout de $170 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore par voie aqueuse (Figure IV-9-A), le profil de H_2 -RTP se complexifie par rapport au catalyseur de référence. On constate l'apparition d'un pic de réduction à 400°C , montrant l'apparition d'espèces moins réductibles. Pour la seconde teneur ($290 \mu\text{mol.g}^{-1}$), et les suivantes, on constate aussi que le début de réduction du cuivre se décale vers les plus hautes températures, à environ 340°C contre environ 200°C pour le catalyseur de référence sans phosphore. On peut donc supposer que l'espèce qui se réduisait initialement à 200°C n'est plus présente en tant que telle, et que les nouvelles espèces proviennent d'une interaction cuivre-phosphore. La réduction du cuivre à haute température ($\approx 950^\circ\text{C}$), est toujours présente, ce qui est caractéristique de la seconde étape de réduction du cuivre échangé ($\text{Cu}^{\text{l}} \text{ en } \text{Cu}^{\text{o}}$, Eq. IV-2). Cependant, ce pic tend à diminuer avec la teneur en phosphore.

Après empoisonnement par le phosphore dans l'éthanol (Figure IV-9-B), les mêmes tendances sont observées, à savoir une augmentation de la température de réduction du cuivre après l'ajout de phosphore. Le pic de réduction à haute température ($\approx 950^\circ\text{C}$) est globalement constant.

Pour conclure, l'empoisonnement des catalyseurs par voie aqueuse ou éthanol mène à la formation d'espèces se réduisant à plus haute température que pour le catalyseur de référence. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la présence de nouvelles espèces de Cu^{II} n'ayant pas la même réductibilité est une interaction entre le phosphore et le cuivre. Il a déjà été montré que l'ajout de phosphore sur des matériaux contenant du cuivre déposé sur de la silice entraîne un décalage du pic de réduction du cuivre vers de plus hautes températures [5], [6]. Dans ces travaux, le pic de réduction de CuO diminue au profit d'un nouveau pic de réduction à plus haute température correspondant soit au cuivre en interaction avec le phosphore, soit à du phosphate de cuivre. On

peut donc conclure ici que la présence d'une interaction cuivre-phosphore qui mène à une réduction du cuivre à plus haute température. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier une espèce en particulier.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Les résultats des H₂-RTP pour les zéolithes empoisonnées au phosphore contenant du CuO sont présentés Figure IV-10. Avant empoisonnement, le profil présente trois pics de réduction correspondant pour le premier à la réduction de Cu^{II} en Cu^I et de CuO en Cu⁰ entre 250 et 350 °C, pour le second à la réduction de l'aluminate de cuivre à environ 450 °C, et finalement à la réduction de Cu^{II} en Cu^I à environ 940 °C.

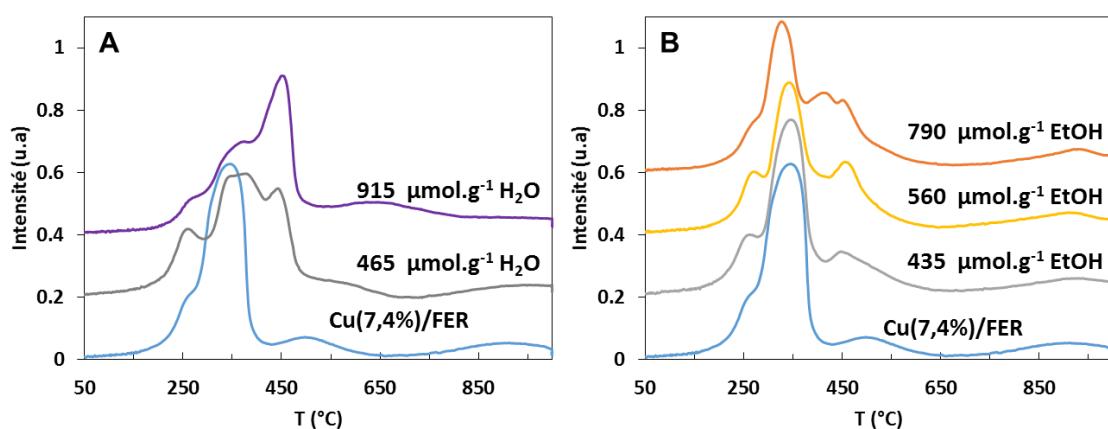


Figure IV-10 : Impact de la teneur en phosphore (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$) ajouté par imprégnation par voie aqueuse (A) ou éthanol (B) sur les profils de H₂-RTP du catalyseur Cu(7,4%)/FER.

Quel que soit le solvant d'imprégnation (eau ou éthanol), l'ajout de phosphore sur Cu(7,4%)/FER entraîne un décalage de la réduction du cuivre vers les plus hautes températures. Le profil de réduction « basse température » ($T < 450$ °C) est en outre très largement complexifié, indépendamment du mode de dépôt du phosphore : trois à quatre composantes sont visibles et témoignent du fait qu'il existe vraisemblablement différentes interactions Cu-P. Pour rappel, la DRX a montré une baisse de l'intensité des pics relatifs à CuO avec l'ajout de phosphore, ainsi qu'un nouveau pic de diffraction qui n'a pas été identifié. Par analogie avec le catalyseur Cu(2,8%)/FER, la présence d'interactions Cu-P peut être avancée afin d'expliquer le profil observé.

L'imprégnation par voie aqueuse de phosphore entraîne la diminution de la consommation de dihydrogène pour le pic à haute température (> 900 °C) correspondant à la seconde étape de réduction de Cu^I en Cu⁰. Ce pic devient faiblement décelable pour le catalyseur contenant 915 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore. La baisse consommation du dihydrogène traduit une diminution du

pourcentage de cuivre échangé. Pour l'empoisonnement dans l'éthanol, le pic de réduction à haute température ne semble pas être affecté par l'ajout de phosphore.

Pour conclure, l'ajout de phosphore entraîne, pour les deux voies d'imprégnation, une augmentation de la température de réduction, avec probablement la formation de composés contenant du cuivre et du phosphore. Cette interaction du phosphore avec le cuivre peut expliquer la baisse d'intensité des pics de diffraction relatifs à CuO observée par DRX pour les échantillons Cu(ER)/FER phosphatés (IV.1.a.ii). Pour l'empoisonnement par voie aqueuse, l'augmentation de la température de réduction du cuivre s'accompagne d'une perte du cuivre échangé.

- Bilan sur l'empoisonnement au phosphore

Les profils de réduction ont été déconvolus afin d'avoir accès à la répartition des différentes espèces de cuivre en fonction de la teneur en ajouts de minéraux et du solvant d'imprégnation utilisé. Cependant, dans la mesure où le cuivre (Cu^{II} ou CuO) se réduit à plus haute température, la différentiation des espèces présentes dans le catalyseur est plus complexe à réaliser, en particulier entre l'aluminate de cuivre et le cuivre en interaction avec du phosphore. Seul le pourcentage de cuivre échangé a donc été calculé par l'intégration du pic de réduction à haute température ($\approx 940^{\circ}\text{C}$). La Figure IV-11 présente les résultats obtenus pour les deux catalyseurs Cu(2,8%)/FER et Cu(7,4%)/FER.

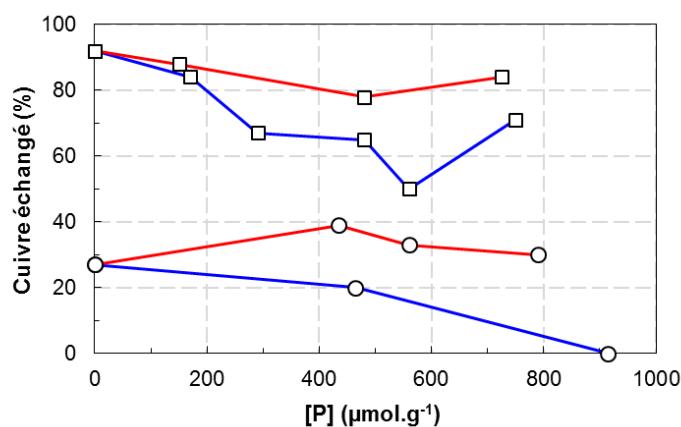


Figure IV-11 : Effet de la teneur en phosphore, et du solvant d'imprégnation sur le pourcentage de cuivre échangé présent dans la zéolithe □ : Cu(2,8%)/FER; ○ : Cu(7,4%)/FER. (P imprégné dans l'eau : bleu, P imprégné dans l'éthanol : rouge).

Après empoisonnement par voie aqueuse pour Cu(2,8%)/FER, la teneur en cuivre échangé diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore, excepté pour la teneur maximale en phosphore, à $750 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Lors de l'ajout de phosphore par voie éthanol, la teneur en cuivre échangé reste relativement stable, avec une perte au maximum d'environ 15 % de cuivre échangé. Les mêmes

observations sont obtenues avec l'échantillon Cu(7,4%)/FER, avec une baisse du pourcentage de cuivre échangé lors de l'empoisonnement par voie aqueuse, jusqu'à atteindre 0 % de cuivre échangé pour $915 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore, et un pourcentage de cuivre échangé qui reste relativement stable après ajout de phosphore par voie éthanol.

Pour les deux types de catalyseurs étudiés, l'ajout de phosphore conduit à une augmentation de la température de réduction du cuivre, quel que soit le solvant d'imprégnation. L'empoisonnement par voie aqueuse semble de plus entraîner une diminution de la teneur en cuivre échangé sur Cu(2,8%)/FER, et entraîne la perte de cuivre échangé pour Cu(7,4%)/FER. L'empoisonnement par voie éthanol n'impacte pas le pourcentage de cuivre échangé. La probable formation de phases contenant du cuivre et du phosphore a été avancée.

IV.2.a.ii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

Dans cette partie, les profils de H₂-RTP des catalyseurs Cu(2,5%)/FER et Cu(8,0%)/FER sont présentés après l'empoisonnement simultané au sodium et au phosphore.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Initialement, le profil de réduction du catalyseur Cu(2,5%)/FER (Figure IV-12) présente deux pics de réduction attribués aux deux étapes de réduction du cuivre échangé, comme déjà observé pour l'ensemble des matériaux Cu(EC)/FER. Le catalyseur référence Cu(2,5%)/FER contient donc majoritairement du cuivre échangé.

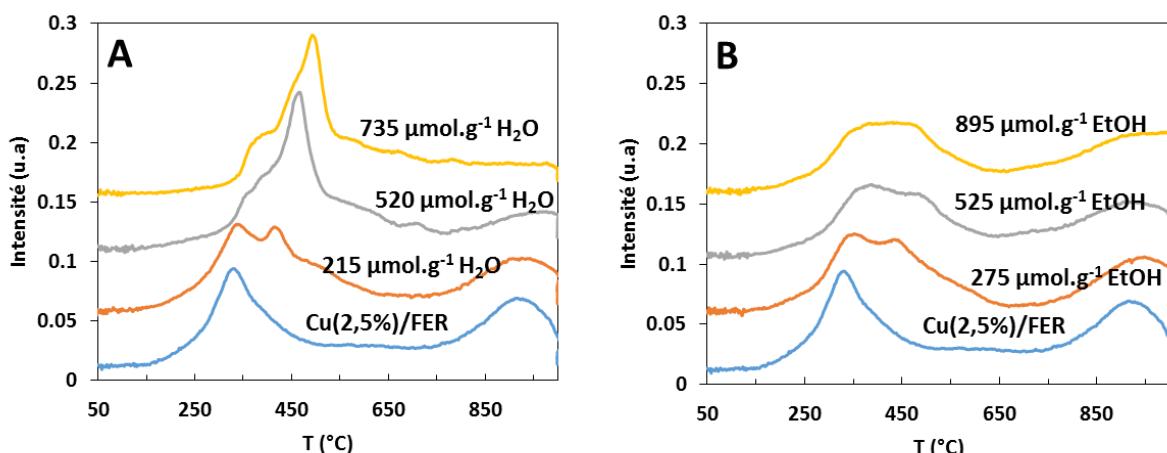


Figure IV-12 : Impact de la teneur en sodium et phosphore (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$) ajouté par imprégnation par voie aqueuse (A) ou éthanol (B) sur les profils de H₂-RTP du catalyseur Cu(2,5%)/FER.

Après co-ajout des deux minéraux par voie aqueuse (Figure IV-12-A), on constate, dès les premières teneurs, que le cuivre se réduit à plus haute température (même effet que par le phosphore seul), avec l'apparition d'un pic de réduction à environ 400 °C. Avec l'augmentation de la teneur en sodium

et phosphore, la consommation de dihydrogène à haute température (≈ 950 °C), correspondant à la réduction de $\text{Cu}^{\text{I}}_{\text{échange}}$ en $\text{Cu}^{\text{0}}_{\text{échange}}$, diminue. Ce résultat traduit une perte de cuivre échangé (même effet que le sodium seul). La présence d'aluminate de cuivre n'est pas évidente pour ces échantillons. On constate donc que les profils de H_2 -RTP des catalyseurs contenant à la fois du sodium et du phosphore résultent de l'addition des deux poisons, comme illustré Figure IV-13-A.

Après co-ajout des minéraux par voie éthanol (Figure IV-12-B), un décalage vers les plus hautes températures du premier pic de réduction du cuivre est à nouveau constaté (effet du phosphore seul). Cependant, le pic de réduction à haute température (≈ 950 °C), n'est pas affecté, il y a donc un maintien du cuivre en position d'échange. De même que pour l'empoisonnement par voie aqueuse, on constate qu'il est possible d'observer l'effet du phosphore sur la réductibilité du cuivre (Figure IV-13-B).

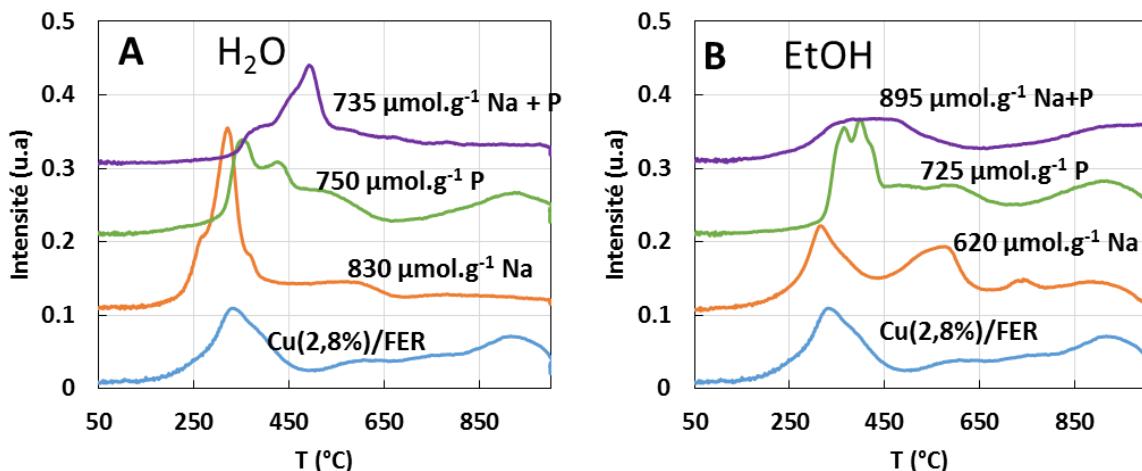


Figure IV-13 : Réduction en température programmée par H_2 de $\text{Cu}(\text{EC})/\text{FER}$ avant et après empoisonnement par Na , P , $\text{Na}+\text{P}$ par imprégnation par voie (A) aqueuse ou (B) éthanol.

Finalement, quel que soit le solvant d'imprégnation (éthanol et eau), la co-addition de Na et P entraîne une augmentation de la température de réduction du cuivre. Cependant, seul l'ajout simultané de sodium et phosphore par voie aqueuse mène également à une perte du cuivre en position d'échange.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Le catalyseur Cu(8,0%)/FER contient initialement de l'oxyde de cuivre, du cuivre échangé et de l'aluminate de cuivre comme observé pour tous les catalyseurs de la famille Cu(ER)/FER (Figure IV-14).

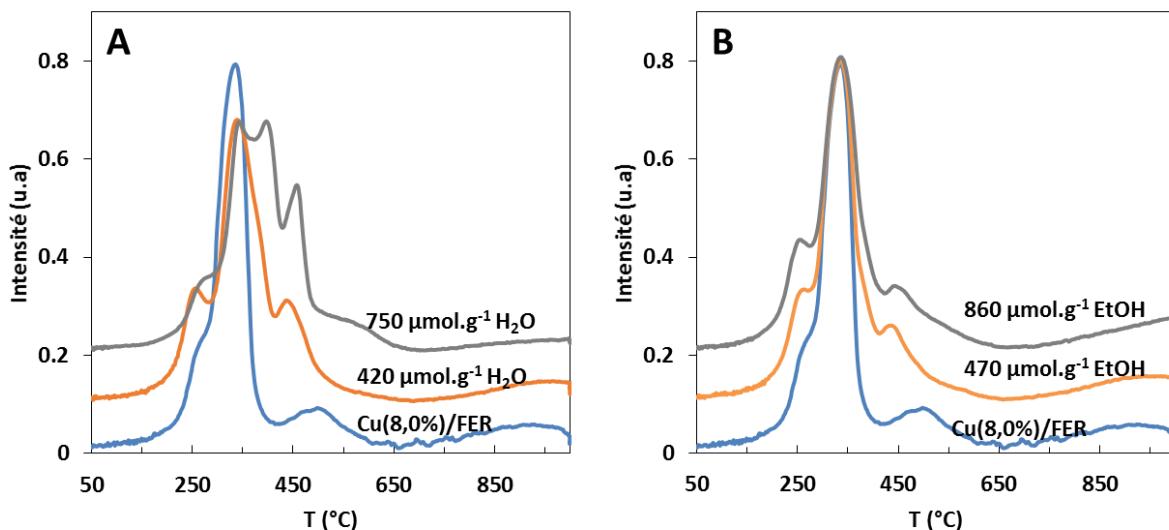


Figure IV-14 : Réductions en température programmée par H_2 de $\text{Cu}(8,0\%)/\text{FER}$ avant et après imprégnation du sodium et phosphore par voie aqueuse (A) ou éthanol (B).

L'ajout des minéraux par voie aqueuse mène de nouveau à une diminution de la consommation de dihydrogène à haute température ($\approx 940^\circ\text{C}$), et donc une perte du cuivre échangé (effet du sodium imprégné par voie aqueuse). De plus, l'ajout simultané des deux minéraux par voie aqueuse ou éthanol, mène à l'apparition de nouveaux pics de réduction entre 300 et 500 °C, au détriment des espèces réductibles à plus basse température ($\approx 280^\circ\text{C}$) (effet du phosphore). Cependant, ces espèces initialement présentes et réduites à basse température sont toujours partiellement présentes, ce qui n'était pas noté pour $\text{Cu}(2,5\%)/\text{FER}$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y a plus de cuivre dans $\text{Cu}(8,0\%)/\text{FER}$ et donc, en proportion, moins de cuivre en interaction avec le phosphore. Une autre hypothèse est la présence de particules dont le cœur resterait de l'oxyde de cuivre. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse de la taille des particules par l'étude de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction du cuivre pourrait potentiellement être réalisée. Cependant, la faible intensité des pics de diffraction couplée au fait que la zéolithe diffracte à des angles proches de l'oxyde de cuivre rend l'exploitation difficile. Par ailleurs, dans l'hypothèse de la formation de particules cœur (CuO) - coquille (Cu-P), il faut que l'hydrogène puisse diffuser à l'intérieur pour que le cœur se réduise en premier, ce qui n'est pas exclu compte tenu de la taille de la molécule d'hydrogène.

A l'instar des catalyseurs $\text{Cu}(\text{EC})/\text{FER}$, on constate après l'empoisonnement par co-imprégnation de Na et P par voie aqueuse, à la fois l'effet du phosphore (décalage de la réduction du cuivre vers les plus hautes températures) et l'effet du sodium (perte du cuivre échangé - Figure IV-15-A). Lors de la co-imprégnation de Na et P par voie éthanol, l'effet du phosphore est à nouveau observable

(décalage de la réduction du cuivre vers les plus hautes températures), le sodium ayant peu d'impact sur les profils de H₂-RTP lors de son ajout par voie éthanol (Figure IV-15-B).

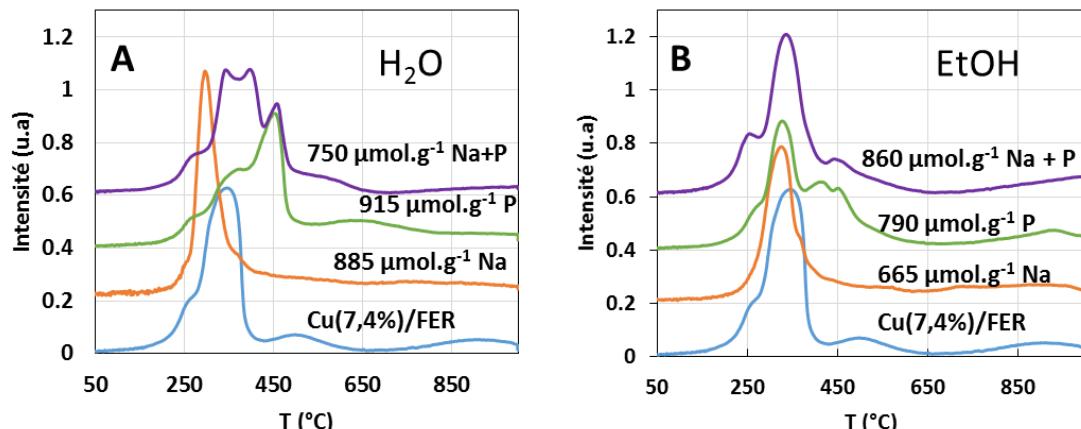


Figure IV-15 : Réduction en température programmée par H₂ de Cu(ER)/FER avant et après empoisonnement par Na, P, Na+P par imprégnation par voie (A) aqueuse (B) éthanol.

- Bilan sur l'empoisonnement au sodium et phosphore

Les profils de réduction ont été déconvolus afin d'avoir accès à la répartition des différentes espèces de cuivre en fonction de la teneur en ajouts de minéraux et du solvant d'imprégnation utilisé. De même que pour l'empoisonnement au phosphore, la différentiation des espèces présentes dans le catalyseur est plus complexe à réaliser, en particulier pour différencier l'aluminate de cuivre du cuivre en interaction avec le phosphore. Seul le pourcentage de cuivre échangé a donc été calculé. La Figure IV-16 présente les résultats obtenus pour les deux catalyseurs Cu(2,5%)/FER et Cu(8,0%)/FER.

Pour l'empoisonnement par voie aqueuse de Cu(2,5%)/FER, la teneur en cuivre échangé diminue dès le premier ajout de sodium et phosphore (Figure IV-16). Pour la teneur la plus haute (750 μmol.g⁻¹ de Na+P), plus aucun cuivre échangé n'est détecté dans la zéolithe. Lors de l'ajout de sodium et phosphore par voie éthanol sur Cu(2,5%)/FER, la teneur en cuivre échangé reste relativement stable, avec une perte au maximum de 15 % du cuivre échangé. Les mêmes observations peuvent être réalisées avec l'échantillon Cu(8,0%)/FER, avec une baisse du pourcentage de cuivre échangé après co-ajout de sodium et phosphore par voie aqueuse, et un pourcentage de cuivre échangé stable après ajout par voie éthanol.

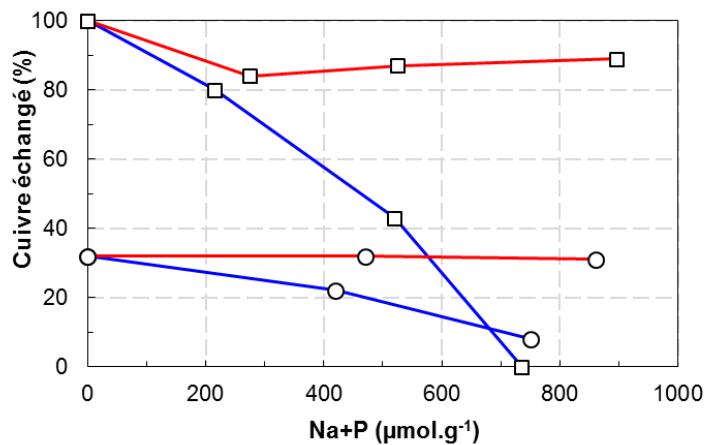


Figure IV-16 : Effet de la teneur en sodium et phosphore, et du solvant d'imprégnation sur le pourcentage de cuivre échangé présent dans la zéolithe □ : Cu(2,5%)/FER; ○ : Cu(8,0%)/FER. (Na+P imprégné dans l'eau : bleu, Na+P imprégné dans l'éthanol : rouge).

La réduction en température programmée a donc permis de distinguer les différentes phases présentes dans les catalyseurs Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER. Afin de caractériser plus finement le cuivre en position d'échange, l'adsorption de NO suivie par infra-rouge a été effectuée.

IV.2.b. Adsorption de NO suivie par infra-rouge

La deuxième technique d'analyse mise en place afin de caractériser le cuivre est l'adsorption de NO suivie par infra-rouge. La fréquence de vibration d'élongation ν_{NO} des bandes infra-rouge peut permettre de renseigner sur l'état d'oxydation, la localisation ou l'environnement du cation. Cette technique est donc complémentaire aux analyses de H₂-RTP. Les différentes positions d'échange du cuivre dans la Ferrierite sont illustrées Figure IV-17.

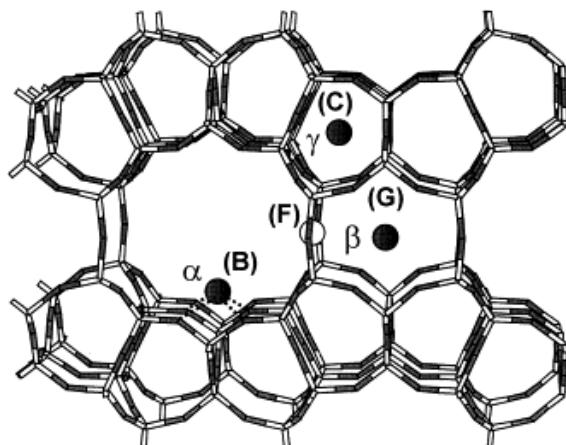


Figure IV-17 : Sites cationiques de la Ferrierite [7].

Le cuivre peut occuper quatre sites : B, C, F, G. Le site B est situé dans les canaux 10. Le site C est situé dans les canaux 8. Cependant, le nombre d'atomes d'aluminium formant le site C est faible, ce qui engendre un très faible échange de cuivre [8]. Le site F est situé à l'intersection entre les canaux 8 et 10. Le site G est situé dans les canaux 6 déformés des canaux 8, c'est le site où les cations d'échange se situent préférentiellement [9].

Selon une étude DFT de Sklenak *et al.* [8], l'interaction Cu^{II}_{site G}-NO mène à une bande à 1905 cm⁻¹ et l'interaction Cu^{II}_{site F}-NO mène à une bande à 1914 cm⁻¹. Les différentes attributions sont regroupées Tableau IV-3. L'interaction Cu^I-NO quant à elle entraîne la formation d'une bande à environ 1810 cm⁻¹ [10]–[16].

Tableau IV-3 : Sites cationiques de la FER et fréquences de vibration de NO associées aux différentes localisations du Cu^{II} échangé dans ces sites.

Site	Localisation dans la zéolithe FER	$\nu_{\text{Cu}^{\text{II}}-\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$ [8]
B	canaux 10	1864
C	canaux 8 : le nombre d'atomes d'aluminium formant le site C est faible, ce qui engendre un très faible échange de cuivre [7]	/
F	intersection entre les canaux 8 et 10	1914
G	Le site G est situé dans les canaux 6 déformés des canaux 8. C'est le site où les cations d'échange se situent préférentiellement [8]	1905

Les résultats sont tout d'abord présentés pour l'empoisonnement au sodium (IV.2.b.i.), puis au phosphore (IV.2.b.ii.), et enfin pour les catalyseurs contenant les deux minéraux (IV.2.b.iii.), pour les deux types de catalyseurs Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER. Les différents résultats relatifs à l'adsorption de NO seront ensuite comparés en fonction du solvant d'imprégnation utilisé (IV.2.b.iv.). Pour rappel, le protocole opératoire est décrit dans le chapitre II.2.d.ii. Les spectres présentés sont tous normés à 10 mg.cm⁻² et correspondent à environ 13 μmol.g⁻¹ de NO adsorbé.

A titre d'exemple, les spectres infrarouge d'adsorption de NO sur les catalyseurs de référence Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER sont présentés Figure IV-18. Globalement, il est observé deux domaines de vibrations distincts :

- La bande à 1808 cm⁻¹ correspond à l'adsorption de NO sur Cu^I [10], [11], [16]. La formation de Cu^I provient probablement du traitement sous vide, 1 heure à 400 °C ;
- Le second massif, centré vers 1909 cm⁻¹ et accompagné d'un épaulement à 1903 cm⁻¹, correspond à l'adsorption de NO sur Cu^{II}, respectivement sur les deux sites d'échanges F et G (cf : Figure IV-17 partie IV.2.b). Ces deux composantes sont systématiquement observées sur l'ensemble des catalyseurs de référence, mais les intensités respectives diffèrent légèrement suivant l'échantillon étudié : la composante à 1905 cm⁻¹ est moins marquée pour Cu(2,8%)/FER. De plus, l'intensité globale est plus faible pour Cu(2,8%)/FER en comparaison des catalyseurs Cu(ER)/FER.

Par ailleurs, il pourrait y avoir une adsorption de NO sur CuO (1885 cm⁻¹) [16]. Cependant, pour les catalyseurs contenant initialement du CuO aucune bande à 1885 cm⁻¹ n'est détectée. En complément, une mesure d'adsorption de NO a été effectuée sur un échantillon CuO(≈3%)/Al₂O₃.

Aucune bande significativement intense n'a été enregistrée. On peut donc supposer qu'il n'y a pas d'adsorption sur CuO dans nos conditions d'analyse, ou en quantité négligeable.

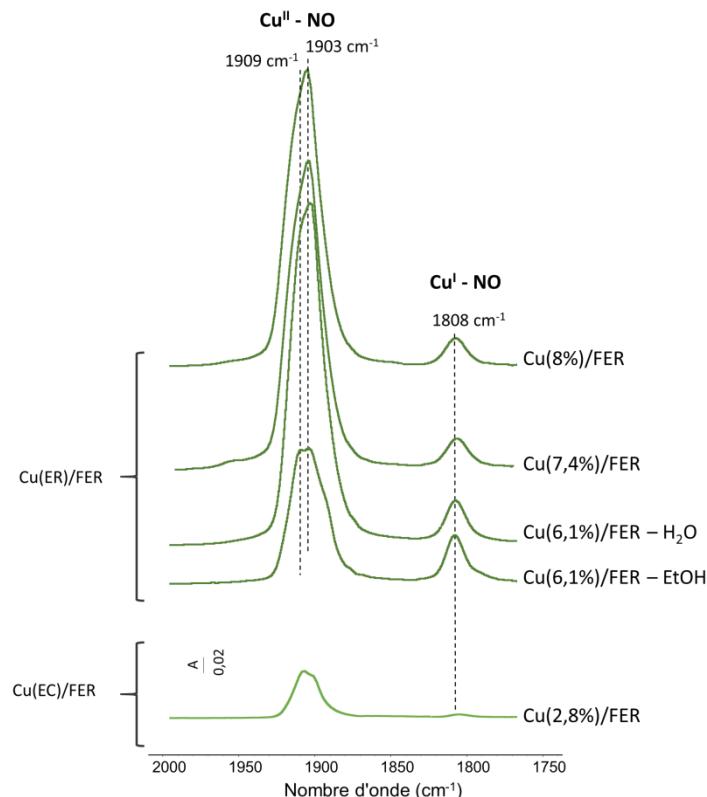


Figure IV-18 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER avant empoisonnement.

IV.2.b.i. Empoisonnement au sodium

L'étude de l'adsorption de NO suivie par infra-rouge sur les catalyseurs empoisonnés au sodium est présentée pour Cu(2,8%)/FER puis pour Cu(6,1%)/FER. Les résultats sont comparés aux attributions précédemment effectuées pour les matériaux de référence (Figure IV-18).

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

La Figure IV-19 présente les spectres infra-rouge après adsorption de NO sur Cu(2,8%)/FER avant et après imprégnation du sodium.

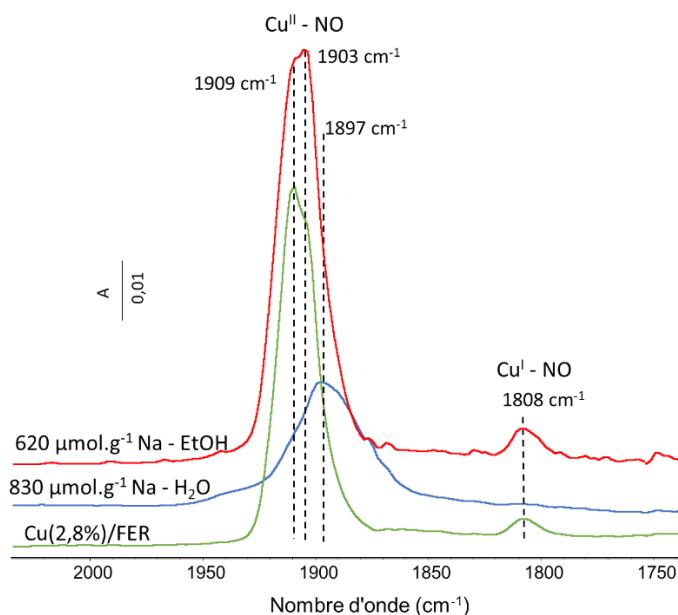


Figure IV-19 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(2,8%)/FER avant et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse ou éthanol.

L'ajout de sodium par voie aqueuse provoque de nombreuses différences sur les spectres d'adsorption de NO (spectre bleu), par rapport au matériau de référence (spectre vert). Dans un premier temps, la bande relative à Cu¹-NO (1808 cm^{-1}) disparaît. Ensuite, un décalage vers les plus bas nombres d'onde de la bande de Cu^{II}-NO est constaté. La vibration d'élongation ν_{NO} est alors observée à 1897 cm^{-1} . Ce décalage vers les plus bas nombres d'onde traduit un changement d'environnement de Cu^{II}. D'après Hadjiivanov [15], il correspond au passage d'une interaction de NO avec Cu^{II} ayant une configuration de pyramide à plan carré (O=[N+]([O-])C=C), à du cuivre présentant une configuration plan carré ([Al]C=C[N+](=O)[O-]). Le cuivre en position pyramide à plan carré pourrait être associé à deux aluminium, alors que le cuivre en position plan carré serait sous forme $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OH})^+$ équilibré avec un atome d'aluminium [17]. Il est également possible de distinguer un épaulement aux nombres d'onde proches de 1950 cm^{-1} , associé à NO coordonné avec deux Cu^{II} associés [18]. L'accroissement de la teneur sodium (spectres non montrés) provoque une baisse de l'intensité de la bande relative à Cu^{II}-NO. Il y a donc moins de cuivre accessible.

Après ajout du sodium par voie éthanol (spectre rouge, Figure IV-19), peu de changements sont observés en comparaison du catalyseur non sodé : pas de décalage en nombre d'onde des bandes, et pas de changement significatif de l'intensité des bandes. Ce résultat est cohérent avec les observations faites sur les profils de H₂-RTP qui montrent peu de changement de réductibilité de ces catalyseurs (chapitre IV.2.a).

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Afin d'étudier l'influence des ajouts de sodium sur l'environnement du cuivre et son état d'oxydation, l'adsorption de NO a également été réalisée sur les catalyseurs Cu(ER)/FER. Les résultats sont regroupés Figure IV-20. Pour rappel, deux lots de catalyseurs de référence différents mais contenant le même pourcentage de cuivre initialement ont été utilisés pour les tests (Cu(6,1%)/FER – H₂O et Cu(6,1%)/FER – EtOH). Avant empoisonnement, les spectres après adsorption de NO (Figure IV-18 et Figure IV-20) montrent que l'intensité de la bande centrée vers 1900 cm⁻¹ est plus faible sur le catalyseur référence utilisé pour l'étude de l'empoisonnement au sodium par voie éthanol (Cu(6,1%)/FER – EtOH) que pour le catalyseur de référence utilisé pour l'empoisonnement au sodium par voie aqueuse (Cu(6,1%)/FER – H₂O).

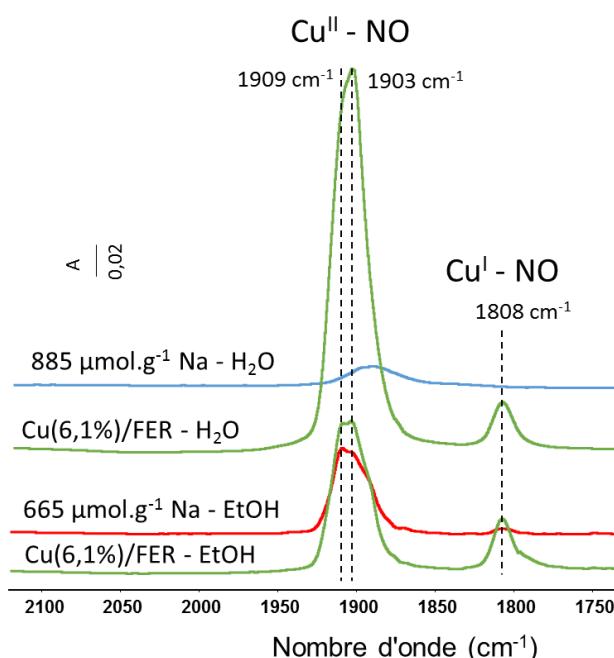


Figure IV-20 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(6,1%)/FER sans sodium (référence empoisonnement voie aqueuse et éthanol) et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse ou éthanol.

Après empoisonnement par voie aqueuse (spectre bleu), l'intensité de la bande à environ 1909 cm⁻¹ (Cu^{II}-NO) diminue et se décale vers les plus bas nombres d'onde. Ce décalage a déjà été observé sur les matériaux Cu(EC)/FER empoisonnés au sodium par voie aqueuse, et a été attribué à un changement d'environnement du cuivre échangé. De plus, la bande à 1808 cm⁻¹ (Cu^I-NO) disparaît.

Après empoisonnement au sodium par voie éthanol (spectre rouge), aucun décalage en nombre d'onde n'est observable. On constate toutefois une diminution de l'intensité de la bande à 1909 cm⁻¹ et la disparition de la bande à 1808 cm⁻¹. Cependant, l'effet est moins marqué que pour

l’empoisonnement par voie aqueuse. Le cuivre est donc moins affecté par l’empoisonnement par voie éthanol que par l’empoisonnement par voie aqueuse, comme observé en H₂-RTP.

- Conclusion

L’ajout de sodium par voie aqueuse provoque un changement d’environnement du cuivre présent dans la zéolithe et une diminution du cuivre accessible, quelle que soit la famille de catalyseur référence étudiée : Cu(EC)/FER ou Cu(ER)/FER.

L’ajout de sodium par voie éthanol n’entraîne pas de décalage en nombre d’onde de la bande de Cu^{II}-NO. Aucun changement notable d’intensité n’est visible pour les échantillons Cu(EC)/FER. En revanche, pour les matériaux Cu(ER)/FER, l’intensité de la bande de Cu^{II}-NO diminue légèrement ce qui suggère une diminution du cuivre accessible.

IV.2.b.ii. Empoisonnement au phosphore

L’étude de H₂-RTP a précédemment montré que l’ajout du phosphore augmente la température de réduction du cuivre des catalyseurs Cu/FER (IV.2.a.ii). Pour compléter ce travail, la caractérisation des échantillons par adsorption de NO suivie par infra-rouge a également été menée.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Pour rappel, les spectres enregistrés lors de l’adsorption de NO sur le matériau non empoisonné ont été présentés Figure IV-18. Deux bandes sont observées : la bande à 1808 cm⁻¹ correspond à l’adsorption de NO sur Cu^I, et celle à environ 1909 cm⁻¹ correspond à l’adsorption de NO sur Cu^{II} (spectre vert).

Après empoisonnement au phosphore par imprégnation par voie aqueuse (spectre bleu), le spectre après adsorption de NO (Figure IV-21) présente une baisse de 70 % de l’intensité de la bande Cu^{II}-NO par rapport au catalyseur référence (spectre vert). Aucun décalage en nombre d’onde de cette bande n’est observé. Il n’y a donc pas d’apparition de cuivre dans une nouvelle configuration au sein de la zéolithe, à la différence des résultats obtenus lors du dépôt de sodium. L’ajout de phosphore par voie aqueuse conduit donc uniquement à une diminution du cuivre accessible en position d’échange, le catalyseur ne contenant pas de CuO initialement. Le même constat est réalisé pour la bande Cu^I-NO. Après ajout de phosphore par voie éthanol (spectre rouge), l’intensité de la bande de Cu^{II}-NO diminue d’environ 10 %. L’impact de l’empoisonnement au phosphore est donc moins marqué après imprégnation ce solvant.

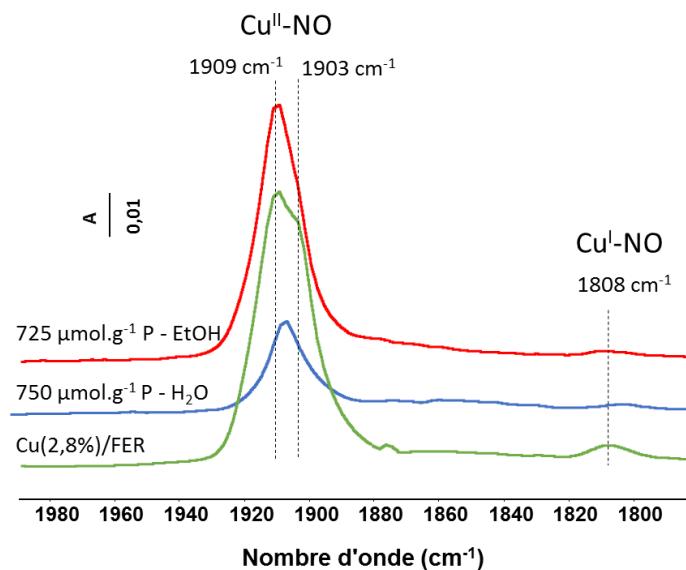


Figure IV-21 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(2,8%)/FER avant et après empoisonnement au phosphore.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Les spectres correspondant à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(7,4%)/FER avant et après ajout de phosphore sont présentés Figure IV-22.

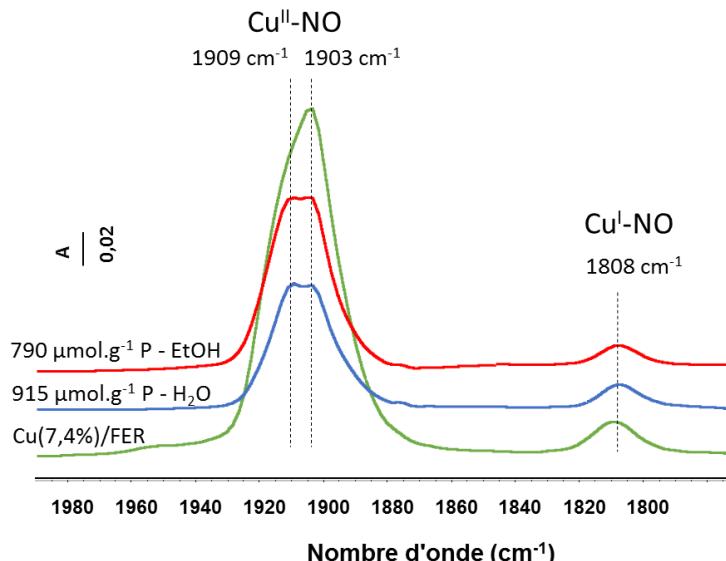


Figure IV-22 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(7,4%)/FER avant et après empoisonnement au phosphore.

Après l'ajout de phosphore, on constate une diminution de l'intensité de la bande d'adsorption de NO sur Cu^{II} (1909-1903 cm⁻¹) et Cu^I (1808 cm⁻¹), que l'élément minéral soit imprégné dans l'eau ou dans l'éthanol. La baisse de l'intensité de la bande Cu^{II}-NO est 65 % après empoisonnement par voie aqueuse, et de 50 % après empoisonnement dans l'éthanol.

- Conclusion

L'adsorption de NO suivie par IR-TF montre une diminution très marquée du cuivre accessible en position d'échange après dépôt du phosphore par voie aqueuse, aussi bien pour les matériaux Cu(EC)/FER que Cu(ER)/FER. L'ensemble des résultats de H₂-RTP et d'adsorption de NO semblent donc confirmer une interaction entre le phosphore et le cuivre, qui est toutefois moins marquée après l'ajout de phosphore par voie éthanol. Aucun changement d'environnement du cuivre n'est constaté.

IV.2.b.iii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

Après empoisonnement simultané au sodium et phosphore, les résultats de H₂-RTP ont montré des tendances différentes selon le solvant d'imprégnation (section IV.2.a.iii). L'empoisonnement par voie aqueuse mène à la formation de nouvelles espèces de cuivre et à une augmentation de la température de réduction du cuivre. L'empoisonnement par voie éthanol provoque uniquement une augmentation de la température de réduction du cuivre. Les éléments de caractérisation obtenus par adsorption de NO suivie par IR-TF sont décrits ci-après.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Les résultats avec le catalyseurs Cu(2,5%)/FER empoisonné au sodium et phosphore sont présentés Figure IV-23. Avant ajout de sodium, on constate, comme pour Cu(2,8%)/FER, l'adsorption de NO sur Cu^{II} et Cu^I (spectre vert).

L'empoisonnement par voie aqueuse (spectre bleu) entraîne une baisse de l'intensité de la bande attribuée à l'adsorption de NO sur Cu^{II} en position d'échange. Il est également observé la disparition de la bande de Cu^I-NO. Aucun décalage en nombre d'onde n'est observé, l'environnement du cuivre échangé n'a donc pas varié.

Pour l'empoisonnement dans l'éthanol (spectre rouge), les mêmes constats peuvent être réalisés, mais la perte d'intensité de la bande de Cu^{II}-NO est moins marquée par rapport à l'empoisonnement par voie aqueuse.

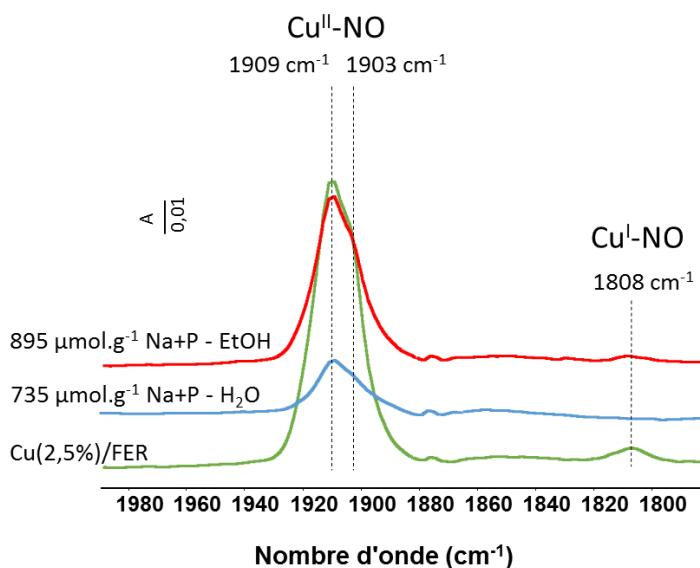


Figure IV-23 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(2,5%)/FER avant et après ajout de sodium et phosphore par voie aqueuse ou éthanol.

Finalement, le bilan global est le même que pour les catalyseurs contenant du phosphore uniquement (IV.2.b.ii), avec une baisse de l'accessibilité du cuivre sans variation de nombre d'onde des bandes relatives au Cu^{II} échangé. Ces résultats tendent à confirmer l'interaction cuivre-phosphore.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Pour l'empoisonnement par voie aqueuse (spectre bleu, Figure IV-24), l'intensité de la bande relative à Cu^{II}-NO diminue par rapport au spectre de référence (sans ajout), mais aucun décalage en nombre d'onde n'est observé. Il n'y a donc pas de changement d'environnement du cuivre échangé dans la structure de la zéolithe.

Les effets observés sont similaires pour l'empoisonnement par voie éthanol, avec cependant une baisse moins prononcée de l'intensité de la bande de Cu^{II}-NO.

Les résultats observés après co-ajout de sodium et phosphore sur Cu(8,0%)/FER sont donc similaires à ceux obtenus avec Cu(2,5%)/FER.

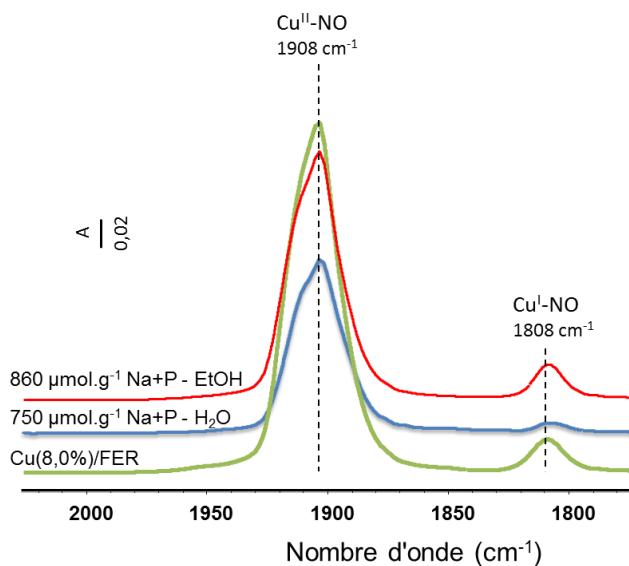


Figure IV-24 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(8,0%)/FER avant et après ajout de sodium et phosphore par voie aqueuse ou éthanol.

- Conclusion

L'ajout de sodium et phosphore provoque une diminution de l'intensité de la bande relative à l'adsorption de NO sur Cu^{II}, l'effet étant plus marqué après l'empoisonnement par voie aqueuse. Aucun changement d'environnement du cuivre n'est détecté.

IV.2.b.iv. Bilan sur l'influence du solvant d'imprégnation des poisons minéraux

L'adsorption de NO a été réalisée sur les catalyseurs contenant du sodium et du phosphore déposés séparément ou simultanément. Cette partie est dédiée à la comparaison de l'effet du solvant (eau ou éthanol) utilisé pour imprégner les différents poisons. Les résultats obtenus étant similaires pour les deux familles de catalyseurs, seuls ceux relatifs à Cu(EC)/FER sont présentés ici. Pour les catalyseurs contenant du CuO, les données correspondantes sont disponibles en annexe 3.c.

- Comparaison de l'impact des minéraux ajoutés par imprégnation par voie aqueuse

L'ajout du sodium par voie aqueuse (spectre jaune, Figure IV-25) entraîne le décalage de la bande de Cu^{II}-NO vers les plus bas nombre d'onde, traduisant un changement d'environnement du cuivre (chapitre IV.2.b.i). Ce changement d'environnement du cuivre est uniquement observé après le dépôt de Na seul. Après l'imprégnation de phosphore par voie aqueuse (spectre vert), seule une baisse de l'intensité de la bande de Cu^{II}-NO est observée (aucun décalage vers les bas nombres d'onde). Pour l'ajout simultané de Na et P (spectre violet), les bandes d'absorption observées sont proches de celles obtenues lors de l'adsorption de NO sur les catalyseurs phosphatés, même si le pied de bande semble légèrement s'étirer vers les bas nombre d'onde, rappelant les résultats

obtenus après dépôt de Na uniquement. Cependant, cet effet demeure peu marqué (et seulement visible pour les plus hautes teneurs en Na+P). Ainsi, après le co-ajout de sodium et phosphore par voie aqueuse, l'effet du phosphore sur les spectres IR est largement prépondérant.

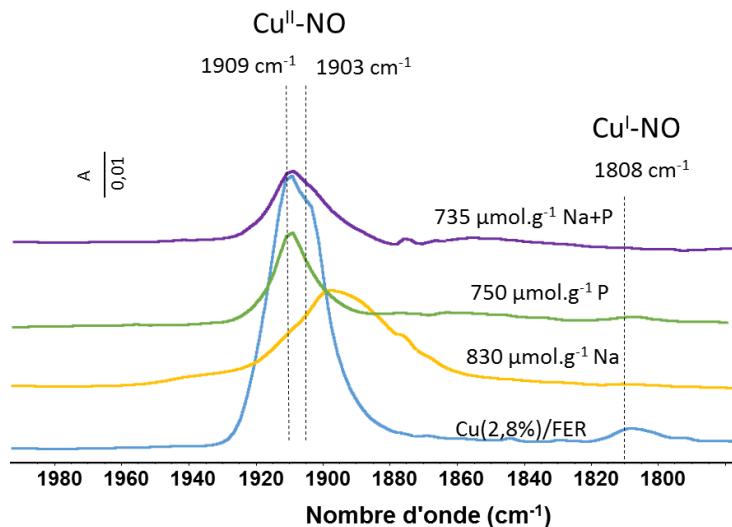


Figure IV-25 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les catalyseurs Cu(EC)/FER avant et après ajout séparé ou simultané des minéraux par voie aqueuse.

- Comparaison de l'impact des minéraux ajoutés par imprégnation par voie éthanol

La Figure IV-26 regroupe les spectres infrarouges relatifs à l'adsorption de NO après dépôts des différents minéraux par voie éthanol. On constate que l'ajout de sodium n'a pas d'influence sur l'adsorption de NO (ni décalage en nombre d'onde, ni changement d'intensité). Un résultat différent est obtenu après l'ajout de phosphore ou le co-ajout de sodium et phosphore, avec une diminution de l'intensité de la bande d'adsorption de Cu^{II}-NO, sans décalage en nombre d'onde de cette bande. Cette baisse d'intensité a été attribuée précédemment aux interactions entre le cuivre et le phosphore, limitant l'adsorption de NO.

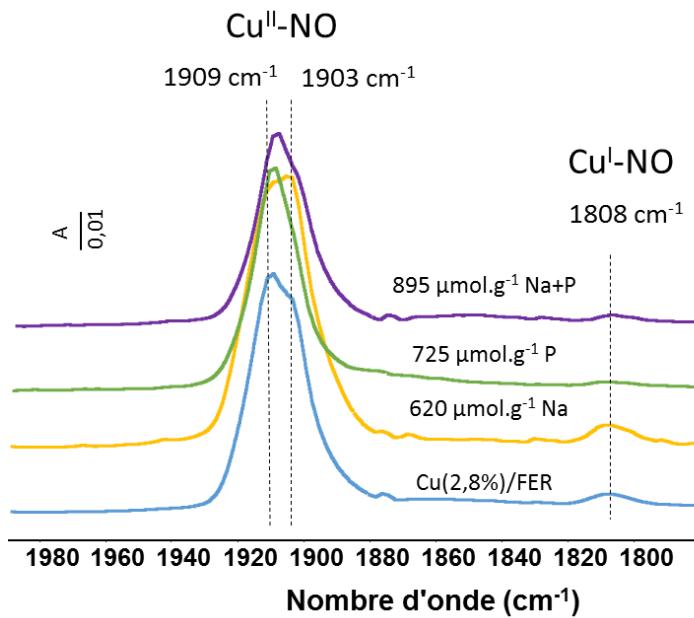


Figure IV-26 : Spectres infra-rouge relatifs à l'adsorption de NO sur les Cu(EC)/FER avant et après ajout de Na et/ou P séparé ou simultané des minéraux par voie éthanol.

- Conclusion

Quel que soit le solvant d'imprégnation utilisé, l'ajout simultané de sodium et phosphore conduit à des mesures d'adsorptions de NO suivies par infra-rouge proches de celles observées lors de l'ajout de phosphore seul avec une diminution de l'intensité de la bande Cu^{II}-NO, sans décalage du nombre d'onde. Pour ce dernier paramètre, on rappelle que l'ajout du sodium par voie aqueuse conduit à une diminution du nombre d'onde relatif à cette bande, traduisant un changement d'environnement du cuivre.

IV.3. Propriétés acides

Cette partie portant sur l'étude de l'acidité des catalyseurs Cu/FER est divisée en deux parties. La première partie présente l'étude des groupements hydroxyles libres des différents échantillons de zéolithe. La deuxième partie concerne l'étude de l'adsorption de l'ammoniac qui est un paramètre clé de l'activité SCR [19], [20] et permet également de sonder les propriétés acides des matériaux.

IV.3.a. Groupements OH libres

L'étude des groupements hydroxyles libres via la spectrométrie infra-rouge permet d'apporter des informations sur l'acidité de la zéolithe et son évolution en fonction des différents ajouts de minéraux. Quatre bandes sont observables, attribuables à la vibration d'elongation de la liaison OH $\nu_{(OH)}$ [21], [22] :

- la bande à 3724 cm^{-1} correspond aux silanols internes ;
- la bande à 3747 cm^{-1} est attribuée aux groupements silanols externes ;
- la bande à 3642 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles liés à des espèces aluminiques extra-réseau responsables de l'acidité de Lewis ;
- la bande à 3602 cm^{-1} correspond aux hydroxyles pontés, responsables de l'acidité de Brønsted.

Par soucis de lisibilité, seuls les spectres des bandes relatives aux groupements hydroxyles des catalyseurs sans ajouts de minéraux et des catalyseurs contenant la teneur la plus élevée en Na et/ou P imprégnés dans l'eau ou dans l'éthanol seront présentés.

IV.3.a.i. Empoisonnement au sodium

Les bandes relatives aux groupements hydroxyles avant et après ajouts de sodium sur Cu(2,8%)/FER et Cu(6,1%)/FER sont présentés Figure IV-27.

Concernant le catalyseur Cu(2,8%)/FER, l'ajout de sodium par imprégnation dans l'eau (spectre bleu, Figure IV-27-A), conduit à une diminution préférentielle de la bande à 3602 cm^{-1} , correspondant à l'acidité de Brønsted de la zéolithe. La bande à 3642 cm^{-1} , attribuée aux espèces aluminiques extra-réseau diminue de façon moins marquée.

L'empoisonnement par imprégnation de Na dans l'éthanol (spectre rouge) entraîne une diminution moins significative de la bande à 3602 cm^{-1} . L'intensité de la bande à 3642 cm^{-1} demeure inchangée, ou faiblement modifiée.

Pour les catalyseurs Cu(2,8%)/FER, les bandes relatives aux groupements hydroxyles sont donc plus affectées après imprégnation dans l'eau que dans l'éthanol. Ces données montrent que le sodium ne se dépose pas exactement sur les mêmes sites en fonction du solvant d'imprégnation.

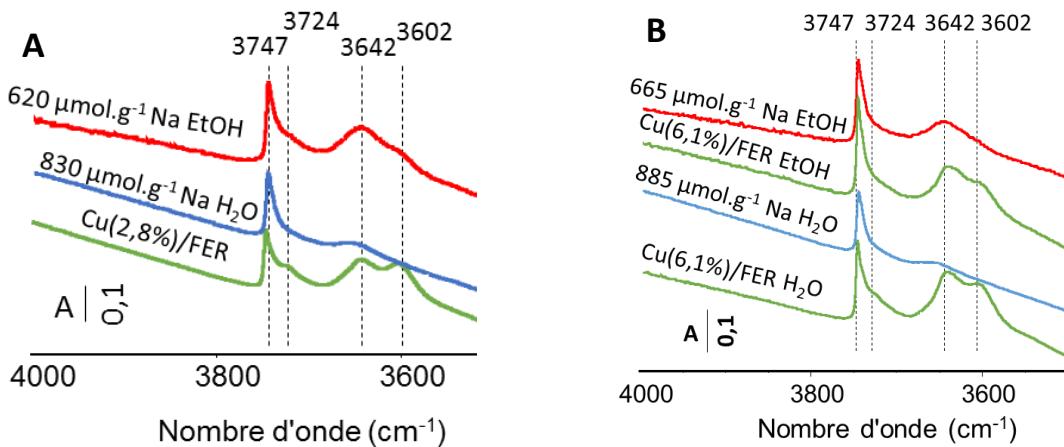


Figure IV-27 : Spectres infra-rouge relatifs aux groupements hydroxyles, à 25 °C, avant et après ajout de sodium par imprégnation par voie aqueuse et éthanol sur Cu(2,8%)/FER (A) et Cu(6,1%)/FER (B).

Pour le catalyseur Cu(6,1%)/FER (Figure IV-27-B), l'empoisonnement dans l'eau conduit à une nette baisse de l'acidité de Brønsted (3602 cm⁻¹) et des groupements hydroxyles liés à des espèces aluminiques extra-réseau (3642 cm⁻¹). Au contraire, après l'empoisonnement par voie éthanol, l'évolution du spectre est moins significative. Comme pour Cu(2,8%)/FER, l'empoisonnement par voie aqueuse affecte donc plus l'acidité de la zéolithe.

IV.3.a.ii. Empoisonnement au phosphore

Les bandes relatives aux groupements hydroxyles de la zéolithe Cu(2,8%)/FER sont présentées Figure IV-28-A avant et après ajout du phosphore. Quel que soit le solvant utilisé, les groupements hydroxyles de la zéolithe changent peu après ajout du phosphore. Il est cependant possible d'observer une légère augmentation de l'intensité de la bande à 3602 cm⁻¹, traduisant une augmentation de l'acidité de Brønsted. Ce phénomène est par ailleurs plus marqué après le dépôt du phosphore dans l'éthanol (spectre rouge). Néanmoins, l'acidité de la zéolithe demeure globalement peu affectée par l'ajout de phosphore en comparaison de l'ajout de sodium sur Cu(2,8%)/FER.

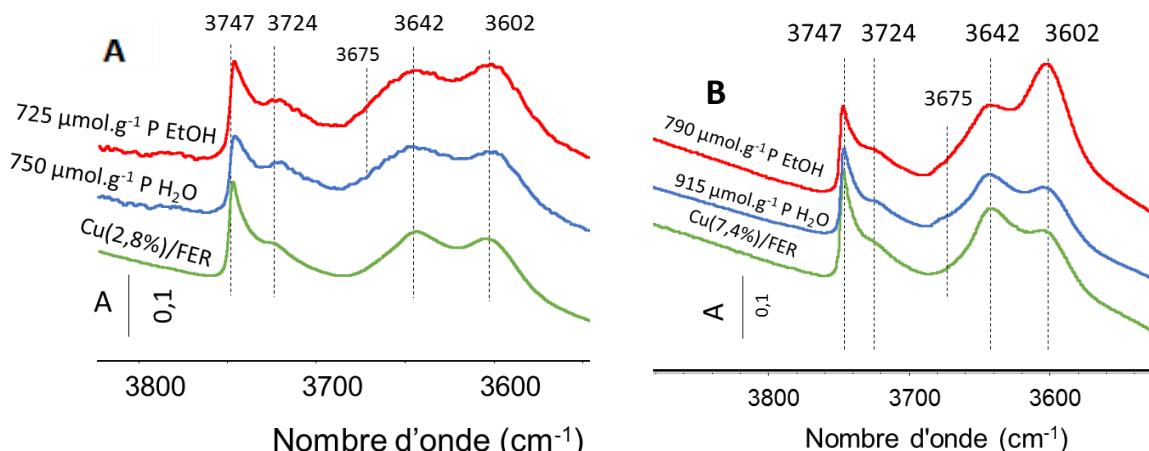


Figure IV-28 : Spectres infra-rouge relatifs aux groupements hydroxyles, à 25 °C, avant et après ajout de phosphore par imprégnation par voie aqueuse et éthanol sur Cu(2,8%)/FER (A) et Cu(7,4%)/FER (B).

Les bandes relatives aux groupements hydroxyles des catalyseurs Cu(7,4%)/FER avant et après ajout de phosphore sont présentées Figure IV-28-B. Après l'empoisonnement par voie aqueuse, les groupements hydroxyles demeurent peu affectés par l'ajout de phosphore, seule une légère augmentation de l'intensité de la bande à 3602 cm^{-1} est de nouveau observée. Pour l'empoisonnement par voie éthanol, jusqu'à $435\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore, très peu de changements des groupements hydroxyles sont observés (annexe 3.d). Pour $560\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$, et plus encore pour la dernière teneur en phosphore ($790\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$, spectre rouge), la bande à 3602 cm^{-1} , correspondant aux hydroxyles pontés responsables de l'acidité de Brønsted, augmente très significativement. Une hypothèse pour expliquer cet effet est une interaction du phosphore avec les espèces aluminiques extra-réseau. En effet, les hydroxyles de surface des alumines phosphatées sont généralement observés vers 3675 - 3672 cm^{-1} [23], [24]. Or le pied de bande attribué aux espèces aluminiques extra-réseau (3642 cm^{-1}) s'étale vers les plus hauts nombres d'onde, ce qui rend cette hypothèse plausible. Une seconde hypothèse est la stabilisation de la zéolithe par le dépôt de phosphore. Il a en effet été démontré que l'ajout de phosphore permet une meilleure stabilité hydrothermale des zéolithes, et donc un meilleur maintien de l'acidité de Brønsted de la zéolithe après hydrotraitement [25], [26]. Cependant, comme déjà évoqué dans la partie IV.1.a.ii, il semble ici que le phosphore ne permette pas la stabilisation hydrothermale de la zéolithe.

IV.3.a.iii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

Les bandes relatives aux groupements hydroxyles des catalyseurs avant et après ajout simultané de sodium et phosphore sont présentées Figure IV-29.

Après co-imprégnation sur Cu(2,5%)/FER par voie aqueuse ou éthanol (Figure IV-29-A), on constate une baisse d'intensité de la bande correspondant aux groupements hydroxyles liés aux espèces aluminiques extra-réseau (3642 cm^{-1}), et une baisse de l'intensité de la bande liée aux hydroxyles pontés (3602 cm^{-1}). Il faut noter que cette baisse d'intensité est plus marquée lors du co-ajout de Na+P par voie aqueuse.

Ainsi, l'acidité de Brønsted et les espèces aluminiques extra-réseau de la zéolithe sont impactées par l'ajout simultané de sodium et phosphore, en particulier après imprégnation dans l'eau, comme observé précédemment pour l'empoisonnement au sodium seul. Par ailleurs, la diffraction des rayons X a montré la formation d' AlPO_4 après l'empoisonnement par voie éthanol. Ce résultat peut expliquer l'étalement vers les hauts nombres d'onde de la bande à 3642 cm^{-1} , comme discuté pour l'empoisonnement au phosphore.

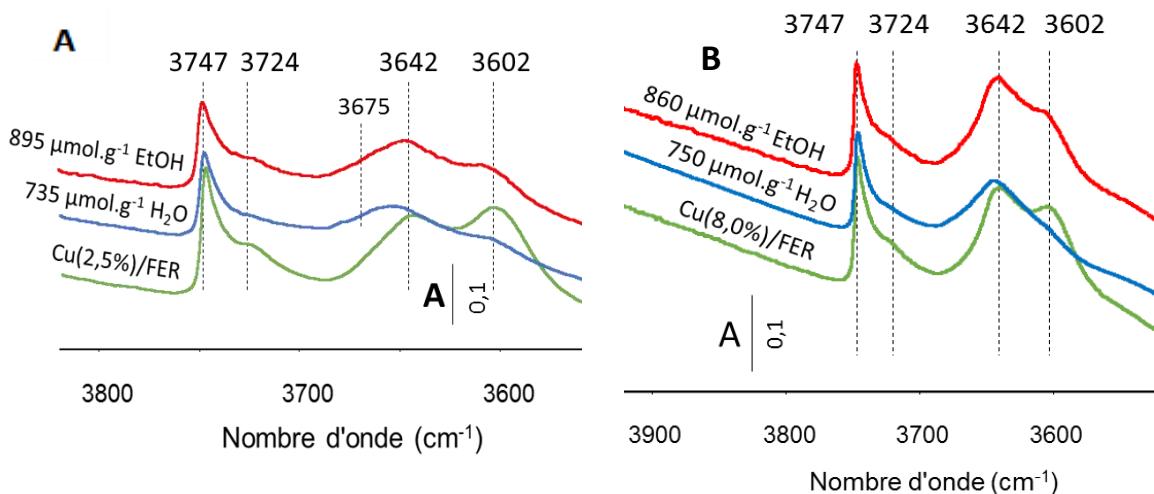


Figure IV-29 : Spectres infra-rouge relatifs aux groupements hydroxyles, à 25 °C, avant et après ajout de sodium et phosphore par imprégnation par voie aqueuse et éthanol sur Cu(2,5%)/FER (A) et Cu(8,0%)/FER (B).

L'influence du co-ajout de sodium et phosphore sur les bandes infra-rouge des groupements hydroxyles de l'échantillon Cu(8,0%)/FER est présenté Figure IV-29-B. Après imprégnation par voie aqueuse (spectre bleu), une baisse très nette de l'intensité des groupements hydroxyles pontés liés à l'acidité de Brønsted (3602 cm⁻¹) est observée. Les groupements hydroxyles liés aux espèces aluminiques extra-réseau de la zéolithe (3642 cm⁻¹) sont impactés moins fortement. En comparaison, après imprégnation par voie éthanol (spectre rouge), les groupements hydroxyles de la zéolithe sont moins affectés, l'acidité de la zéolithe varie dans une moindre mesure.

Notons que le dépôt simultané de sodium et phosphore donne des résultats plus proches de ceux observés après dépôt de sodium seul (diminution de l'acidité de Brønsted) que de ceux obtenus pour les échantillons phosphatés, pour lesquels une augmentation de la bande des hydroxyles pontés (3602 cm⁻¹) est observée (Figure IV-28-B).

IV.3.b. Adsorption de NH₃ suivie par infra-rouge

Cette partie porte spécifiquement sur la mesure de la capacité d'adsorption de l'ammoniac des catalyseurs Cu/FER. C'est en effet un paramètre à prendre en compte car l'adsorption et l'activation l'ammoniac est une étape primordiale dans le mécanisme de NH₃-SCR [19], [20]. De plus, l'ammoniac est ici utilisé pour sonder l'acidité des échantillons, car la pyridine ne peut pas entrer dans tous les canaux de la Ferrierite [27], [28]. L'ammoniac s'adsorbe sur les sites acides de Brønsted (1684 cm⁻¹: δ_{sym}, 1452 et 1397 cm⁻¹: δ_{asym}) et de Lewis (1621 cm⁻¹, δ_{asym}) de la zéolithe, mais aussi sur le cuivre [29]–[32]. Afin de confirmer l'adsorption de l'ammoniac sur l'oxyde de cuivre, un matériaux contenant 3 % de cuivre sur silice a été préparé et calciné à 450 °C. L'ammoniac s'adsorbe alors sur

l'oxyde de cuivre et donne lieu à une bande vers 1620 cm^{-1} , signe de la coordination de NH_3 sur Cu^{2+} (annexe 3.e). Par ailleurs, l'ammoniac s'adsorbe aussi sur le cuivre échangé des zéolithes [31], [32]. En effet, dans la région d'élongation N-H, la bande à 3179 cm^{-1} est caractéristique de l'ammoniac adsorbé sur Cu^+ (annexe 3.e). L'ammoniac s'adsorbe donc à la fois sur les sites acides, mais aussi sur CuO et le cuivre échangé. Malheureusement, il n'est pas possible de différencier l'adsorption de l'ammoniac sur les sites acides de la zéolithe de l'adsorption sur le cuivre à cause de la superposition des bandes. Les résultats présentés quantifient donc la capacité totale d'adsorption de NH_3 adsorbée et les sites acides de Brønsted. En effet, la bande δ_{asym} de l'ion ammonium correspondant (1452 et 1397 cm^{-1}) n'est pas dans la même région spectrale que la coordination de NH_3 sur les sites de Lewis (cuivre ou autre).

L'adsorption de l'ammoniac a été réalisée $25\text{ }^\circ\text{C}$ et les désorptions ont été réalisées entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ et $450\text{ }^\circ\text{C}$, par palier tous les $50\text{ }^\circ\text{C}$. Pour chaque empoisonnement, l'adsorption de l'ammoniac est dans un premier temps comparée à $50\text{ }^\circ\text{C}$. L'impact des minéraux sur l'adsorption à $250\text{ }^\circ\text{C}$ (sites les plus forts) est présenté en partie IV.3.b.iv.

IV.3.b.i. Empoisonnement au sodium

Pour rappel, il a été montré dans les parties précédentes que l'imprégnation du sodium dans l'eau entraîne la formation de CuO pour $\text{Cu}(2,8\%)/\text{FER}$ et $\text{Cu}(6,1\%)/\text{FER}$. Au contraire, peu de changements ont été constatés après l'imprégnation dans l'éthanol, seule la surface spécifique est impactée de façon plus significative en comparaison de l'empoisonnement par voie aqueuse.

- Catalyseurs $\text{Cu}(\text{EC})/\text{FER}$ (contenant majoritairement du cuivre échangé)

La quantification de l'adsorption totale de l'ammoniac à $50\text{ }^\circ\text{C}$ et la détermination de la quantité de sites acides de Brønsted après empoisonnement par voie aqueuse et éthanol sont présentées Figure IV-30.

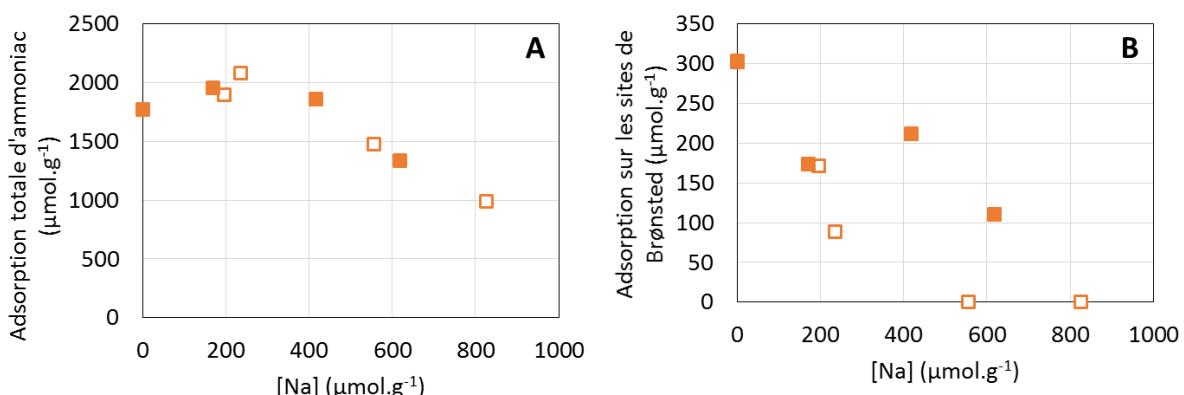


Figure IV-30 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à $50\text{ }^\circ\text{C}$ des catalyseurs $\text{Cu}(2,8\%)/\text{FER}$ empoisonnés au sodium par voie aqueuse (■) ou par voie éthanol (□). (A) capacité d'adsorption totale de NH_3 , (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

Comme présenté Figure IV-30-A, la capacité d'adsorption totale en ammoniac de la zéolithe augmente après imprégnation du sodium par voie aqueuse ou éthanol pour les premières teneurs. Par exemple, elle passe de 1770 à 2080 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour 235 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium imprégné par voie aqueuse. Pour des teneurs supérieures, la capacité d'adsorption chute. Pour une teneur en sodium de 830 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ imprégné dans l'eau, la quantité de NH_3 adsorbée est divisée par deux. Pour l'adsorption de l'ammoniac spécifiquement sur les sites acides de Brønsted (Figure IV-30-B), après empoisonnement par voie aqueuse, l'adsorption de NH_3 est presque divisée par deux dès la première teneur en sodium ajoutée par voie aqueuse (195 $\mu\text{mol.g}^{-1}$). A partir de 560 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium, plus aucune acidité de Brønsted n'est détectée à la température de mesure. Au contraire, après imprégnation du sodium dans l'éthanol, l'adsorption d'ammoniac sur les sites de Brønsted subsiste jusqu'à la teneur maximale en sodium déposée (620 $\mu\text{mol.g}^{-1}$). On peut noter que l'acidité de Brønsted représente une fraction limitée de l'adsorption de l'ammoniac (environ 17 %). L'ensemble de ces résultats est cohérent avec l'étude des groupements hydroxyles libres qui montre une baisse de l'acidité globale des zéolithes, et en particulier de l'acidité de Brønsted lors de l'empoisonnement par voie aqueuse (Figure IV-27-A).

En conclusion, l'acidité de Brønsted est touchée préférentiellement lors de l'imprégnation du sodium dans l'eau. Comme vu dans les parties précédentes du chapitre, il y a alors formation d'oxyde de cuivre. Ces différents résultats suggèrent que le sodium se met en position d'échange dans la zéolithe, ce qui fait sortir le cuivre de la structure et conduit à la formation d'oxyde de cuivre et à la perte d'hydroxyles pontés. L'augmentation de l'adsorption d'ammoniac, pour les premières teneurs en sodium par voie aqueuse peut s'expliquer par le fait que la formation de cuivre extra-réseau libère des sites d'échange dans lequel se place le sodium. Les nouveaux sites de cuivre créés pourraient adsorber plus d'ammoniac que le cuivre en position d'échange. En effet, les interactions Cu-NH₃ dépendent de la nature du cuivre et de son environnement. Un atome de cuivre peut alors adsorber de une à cinq molécules d'ammoniac [33-35]. Quand les particules de CuO deviennent de taille plus importante, moins de cuivre est accessible et il peut y avoir une perte d'adsorption de l'ammoniac. Une autre hypothèse pourrait être l'adsorption de l'ammoniac sur Na (δ_{asym} à 1638 cm^{-1} [36]). Cependant, après ajout de sodium, aucun décalage de la bande à 1621 cm^{-1} n'est observé. On peut donc supposer qu'il n'y a pas d'adsorption sur Na dans nos conditions d'analyse, ou en quantité négligeable.

La baisse de la surface spécifique pour les deux voies d'empoisonnement peut également influencer les capacités d'adsorption de NH₃. Cependant, dès les premiers ajouts en sodium, la surface spécifique diminue alors que l'adsorption de l'ammoniac augmente pour les premières teneurs.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Les quantifications de l'adsorption totale de l'ammoniac et spécifiquement sur les sites acides de Brønsted sont présentées Figure IV-31 en fonction de la teneur en sodium ajoutée et du solvant utilisé. Pour rappel, deux lots de catalyseurs Cu(ER)/FER ont été utilisés selon la nature du solvant d'imprégnation. Ainsi, la capacité d'adsorption totale d'ammoniac, et surtout l'acidité de Brønsted, sont plus faibles pour le catalyseur Cu(6,1%)/FER-EtOH. Ceci indique que le catalyseur Cu(6,1%)/FER-EtOH présente une quantité de sites échangés au cuivre supérieure à un matériau analogue Cu(6,1%)/FER-H₂O. Ce résultat est cohérent avec l'analyse par H₂-RTP, présenté Figure IV-8 qui montre une présence de cuivre échangé plus importante pour Cu(6,1%)/FER-EtOH.

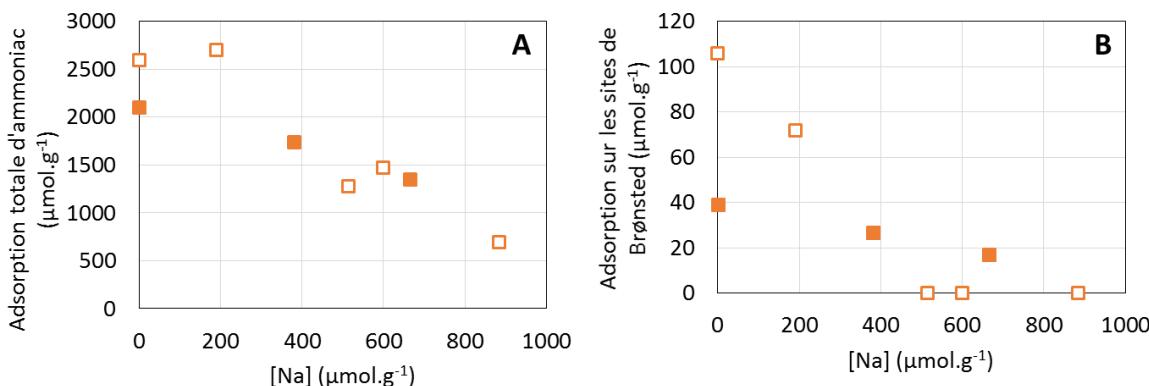


Figure IV-31 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à 50 °C des catalyseurs Cu(ER)/FER empoisonnés au sodium par voie aqueuse (□) ou par voie éthanol (■). (A) capacité d'adsorption totale de NH₃, (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

Après empoisonnement par voie aqueuse, l'adsorption totale de l'ammoniac reste stable à environ $2600 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la première teneur en sodium ($190 \mu\text{mol.g}^{-1}$), avant de diminuer jusqu'à atteindre une adsorption de $690 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une teneur en sodium de $885 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Figure IV-31-A). L'acidité de Brønsted, qui représente une faible part de l'adsorption totale, est touchée préférentiellement. En effet, dès la deuxième teneur en sodium ($515 \mu\text{mol.g}^{-1}$), aucune protonation de l'ammoniac n'est détectée. Pour l'empoisonnement par voie éthanol, l'acidité de Brønsted et l'adsorption totale d'ammoniac sont touchées simultanément. Pour la plus haute teneur en sodium déposée ($665 \mu\text{mol.g}^{-1}$), l'adsorption d'ammoniac sur les sites acides de Brønsted est toujours détectée, au contraire de l'empoisonnement par voie aqueuse.

Si l'on compare ces différents résultats à ceux obtenus précédemment avec le catalyseur Cu(2,8%)/FER, on constate que les mêmes tendances sont observées, avec un empoisonnement préférentiel de l'acidité de Brønsted lors de l'empoisonnement par voie aqueuse, attribué au fait que le sodium semble se placer en position d'échange lors de cet empoisonnement.

- Bilan sur l'impact du sodium sur l'adsorption de NH₃

La capacité totale d'adsorption d'ammoniac mesurée à 50 °C a été tracée en fonction du nombre d'atomes de sodium ajoutés pour tous les catalyseurs empoisonnés au sodium (Figure IV-32). A l'exception des catalyseurs ne contenant pas de sodium, on constate que, quelle que soit la voie d'empoisonnement et la teneur en cuivre, les capacités d'adsorption de NH₃ sont identiques à teneurs en sodium équivalentes, bien que les sites touchés ne soient pas les mêmes (l'acidité de Brønsted étant touchée préférentiellement après empoisonnement par voie aqueuse). Par ailleurs, on peut constater que la capacité totale d'adsorption de NH₃ diminue linéairement avec la teneur en sodium. Par régression linéaire, on calcule qu'un atome de sodium empoisonne deux sites d'adsorption de l'ammoniac.

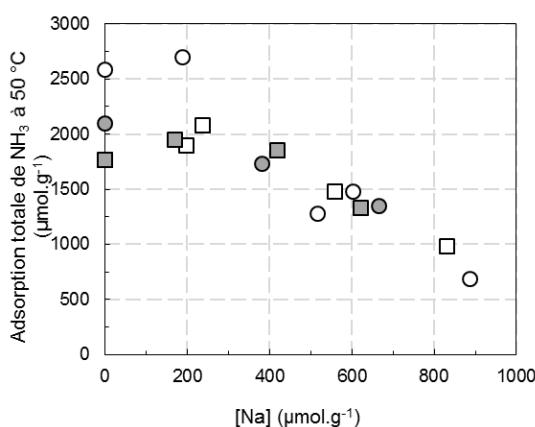


Figure IV-32 : Capacité d'absorption totale d'ammoniac après désorption à 50 °C en fonction de la teneur en sodium. □: Cu(2,8%)/FER-H₂O, ■: Cu(2,8%)/FER-EtOH, ○: Cu(6,1%)/FER-H₂O et ●: Cu(6,1%)/FER-EtOH.

IV.3.b.ii. Empoisonnement au phosphore

Pour rappel, pour les deux teneurs en cuivre étudiées, les caractérisations par H₂-RTP et adsorption de NO suivie par infra-rouge ont montré une interaction marquée entre le cuivre et le phosphore. Les données ci après décrivent le comportement de ces échantillons vis-à-vis de l'adsorption de NH₃.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Les résultats d'adsorption de l'ammoniac sur Cu(2,8%)/FER avant et après empoisonnement par voie aqueuse ou éthanol sont présentés Figure IV-33.

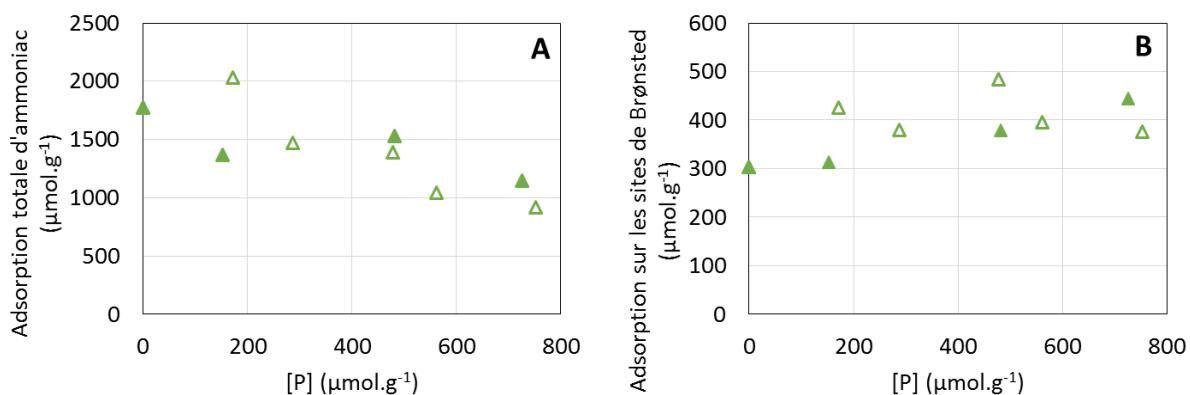


Figure IV-33 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à 50 °C des catalyseurs Cu(2,8%)/FER empoisonnés au phosphore par voie aqueuse (Δ) ou par voie éthanol (\blacktriangle). (A) capacité d'adsorption totale de NH₃, (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

Après empoisonnement par voie aqueuse, pour la première teneur en phosphore ($170 \mu\text{mol.g}^{-1}$), l'adsorption totale d'ammoniac augmente et passe de $1770 \mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ à $2030 \mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ à 50 °C. Pour les teneurs supérieures en phosphore, l'adsorption de l'ammoniac diminue. Concernant spécifiquement les sites acides de Brønsted, les résultats montrent que la quantité d'ions ammonium adsorbés passe par un maximum pour $480 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore (Figure IV-33-B). Après imprégnation dans l'éthanol les résultats sont similaires, même si l'adsorption de l'ammoniac est plus impactée par voie aqueuse. En effet, pour environ $750 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore déposé, l'adsorption totale de l'ammoniac est d'environ $1000 \mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ par voie aqueuse, contre environ $1200 \mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ par voie éthanol. Notons que la surface spécifique de ces échantillons phosphatés est impactée différemment suivant le mode de dépôt. Ainsi, la surface spécifique est plus faible après ajout de phosphore par voie éthanol que par voie aqueuse. Ce résultat montre que la baisse d'adsorption de NH₃ n'est pas due à la baisse de la surface spécifique.

Pour rappel, l'étude des groupements OH libres des échantillons Cu(2,8%)/FER montre peu de changements après ajout de phosphore, quel que soit le solvant d'imprégnation (Figure IV-28-A). Les groupements hydroxyles de surface des espèces aluminiques extra-réseau, responsables de l'acidité

de Lewis, semblent donc peu affectés par la présence de phosphore. Cependant, l'interaction du phosphore avec les sites coordinativement insaturés (CUS) des espèces aluminiques extra-réseau n'est pas exclue. La formation de phosphate d'aluminium, AlPO_4 , pourrait expliquer la baisse globale d'adsorption de NH_3 observée, traduisant ainsi un empoisonnement des cations coordinativement insaturés Al^{3+} .

Au contraire l'adsorption de l'ammoniac sur les sites acides de Brønsted augmente après ajout de phosphore. Les explications pourraient être la formation de phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ par exemple) avec du phosphore non associé au cuivre, ou la formation d'espèces de type $(\text{NH}_4)_x(\text{Cu})_y\text{PO}_4$. Ainsi, avec l'augmentation de la teneur en phosphore déposée, la quantité d'ions NH_4^+ adsorbés augmente. Cela est nettement visible Figure IV-33-B.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

La Figure IV-34 présente l'évolution de la capacité d'adsorption de l'ammoniac en fonction de la teneur en phosphore et de la voie d'empoisonnement (aqueuse ou éthanol).

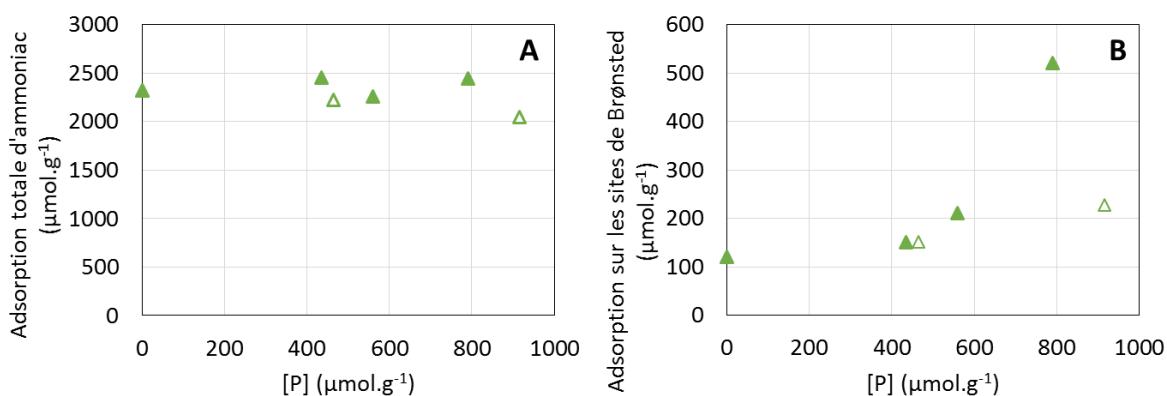


Figure IV-34 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à 50 °C des catalyseurs Cu(7,4%)/FER empoisonnés au phosphore par voie aqueuse (Δ) ou par voie éthanol (\blacktriangle). (A) capacité d'adsorption totale de NH_3 , (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

Après imprégnation du phosphore en milieu aqueux, la capacité d'adsorption totale d'ammoniac reste stable et comprise entre 2200 et 2450 $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$. L'acidité de Brønsted augmente avec la teneur en phosphore et passe de 130 $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur non phosphaté à 230 $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur contenant 915 $\mu\text{mol P.g}^{-1}$. Ce résultat est concordant avec les résultats de l'étude des groupements hydroxyles (Figure IV-28-B), montrant une augmentation de l'acidité de Brønsted.

Après empoisonnement par voie éthanol, l'adsorption totale d'ammoniac reste comprise entre 2320 et 2450 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour toutes les teneurs étudiées. L'acidité de Brønsted augmente et passe d'environ

130 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le catalyseur non phosphaté à 520 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le catalyseur contenant 790 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore. Cette augmentation de l'acidité de Brønsted est concordante avec l'augmentation de l'intensité de la bande IR à 3602 cm^{-1} , relative aux groupements hydroxyles pontés, observés Figure IV-28-B.

Ainsi, quel que soit le solvant d'imprégnation, l'adsorption de l'ammoniac sur les sites de Brønsted augmente après ajout de phosphore. Comme avancé pour Cu(2,8%)/FER, les explications pourraient être la formation de phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) ou d'espèces de type $(\text{NH}_4)_x(\text{Cu})_y\text{PO}_4$. Ainsi, avec l'augmentation de la teneur en phosphore déposé, la quantité d'ions NH_4^+ adsorbés augmente.

- Bilan de l'impact du phosphore sur l'adsorption de NH_3

Les évolutions des capacités d'adsorption de l'ammoniac, mesurées à 50 °C en fonction la teneur en phosphore, sont résumées Figure IV-35 pour les deux matériaux étudiés. La capacité d'adsorption totale d'ammoniac sur les catalyseurs contenant 7,4 % de cuivre reste relativement stable indépendamment de la teneur en phosphore et du solvant d'imprégnation. Pour Cu(2,8%)/FER, l'adsorption d'ammoniac est plus impactée avec une décroissance apparemment linéaire à partir de 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore sans influence de la nature du solvant d'imprégnation. Par régression linéaire, on calcule qu'un atome de phosphore empoisonne environ 1,5 site d'adsorption de l'ammoniac. Pour rappel, les groupements hydroxyles des catalyseurs sont peu affectés par les ajouts de phosphore (Figure IV-28), quelles que soient les teneurs en cuivre et en phosphore. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce résultat. La baisse d'adsorption d'ammoniac pourrait provenir d'une adsorption plus faible de l'ammoniac par le cuivre à cause des interactions entre le cuivre et le phosphore. La formation de phosphate d'aluminium a également été avancée. Notons que les échantillons Cu(2,8%)/FER, qui présentent majoritairement du cuivre en position d'échange, sont naturellement plus impactés par le dépôt de phosphore, ce qui pourrait s'expliquer par le remplacement des hydroxyles du cuivre par des groupements métaphosphate comme suggéré par Shwan et al. [37] pour des zéolithes échangées au fer (chapitre I.4.e.i). De plus, sur les échantillons Cu(2,8%)/FER, les sites coordinativement insaturés des espèces aluminiques extra-réseau demeurent accessibles à un empoisonnement par le phosphore, le cuivre étant en position d'échange. Au contraire, les catalyseurs Cu(7,4%)/FER possèdent du CuO qui doit initialement interagir avec les sites Al^{3+} . En conséquence, les sites acides de la zéolithe sont impactés différemment. Cependant, la relative stabilité de l'adsorption de l'ammoniac sur Cu(7,4%)/FER après empoisonnement au phosphore reste sans explication.

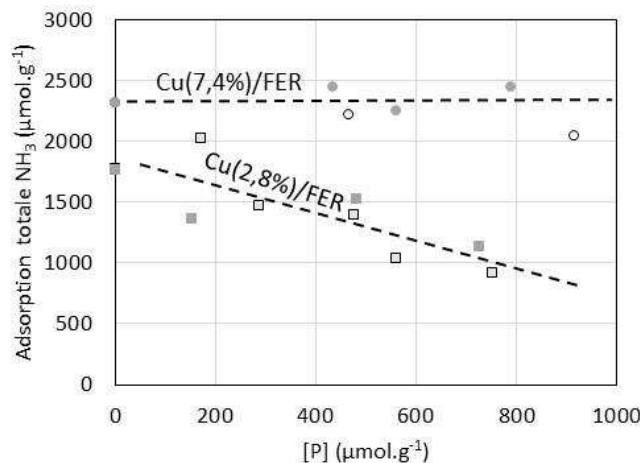


Figure IV-35 : Adsorption totale d'ammoniac à 50 °C en fonction de la teneur en phosphore. □ : Cu(2,8%)/FER-H₂O, ■ : Cu(2,8%)/FER-EtOH, ○ : Cu(7,4%)/FER-H₂O et ● : Cu(7,4%)/FER-EtOH.

IV.3.b.iii. Empoisonnement simultané par le sodium et le phosphore

Pour rappel, les caractérisations décrites précédemment ont montré que la co-imprégnation du sodium et du phosphore mène à la formation d'aluminate de phosphore lors de l'empoisonnement par voie éthanol (DRX). Par ailleurs, les H₂-RTP ont mis en évidence les effets simultanés de l'ajout de sodium et phosphore, entraînant une augmentation de la température de réduction du cuivre (similaire au dépôt de P seul) et, lors de l'imprégnation par voie aqueuse, une diminution du pourcentage de cuivre échangé (identique au dépôt de Na isolement).

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

Les capacités d'adsorption de l'ammoniac selon les quantités de sodium et phosphore déposées sont présentées Figure IV-36. Pour les deux solvants d'imprégnation utilisés, la capacité d'adsorption totale et la capacité d'adsorption sur les sites de Brønsted diminuent avec la teneur en minéraux. Ces deux grandeurs sont environ divisées par deux après l'ajout d'environ 900 μmol.g⁻¹ de minéraux. Contrairement à l'empoisonnement du sodium, l'acidité de Brønsted des catalyseurs diminue de manière équivalente quel que soit le solvant d'imprégnation.

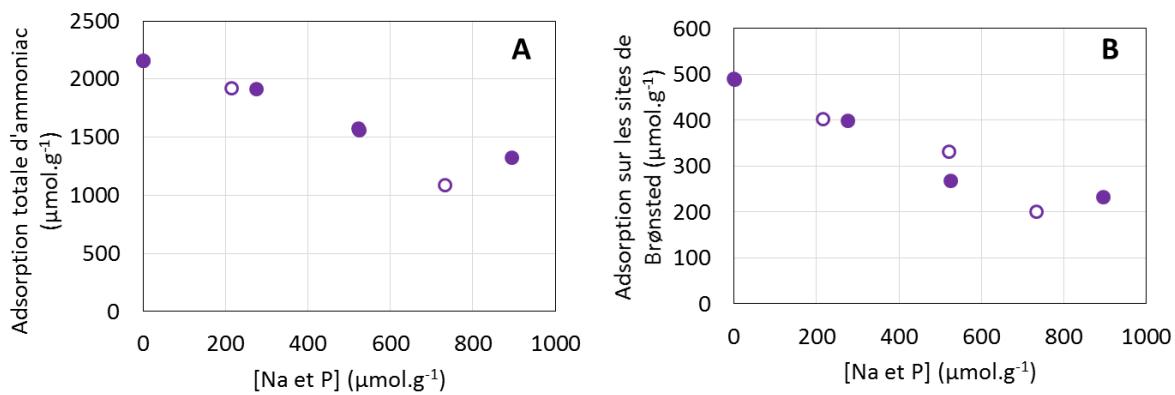


Figure IV-36 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à 50 °C des catalyseurs Cu(2,5%)/FER empoisonnés au sodium et phosphore par voie aqueuse (○) ou par voie éthanol (●). (A) capacité d'adsorption totale de NH₃, (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

La quantification de l'adsorption de l'ammoniac à 50 °C avant et après le co-empoisonnement au sodium et phosphore sur les catalyseurs Cu(8,0%)/FER est présentée Figure IV-37. L'empoisonnement par voie aqueuse entraîne une baisse de l'acidité de Brønsted et de la capacité totale d'adsorption d'ammoniac, celle-ci passant de 2500 à 1500 $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ après ajout de 750 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de sodium et phosphore. Au contraire, après l'empoisonnement par voie éthanol, la capacité d'adsorption totale d'ammoniac reste stable. Parallèlement, l'adsorption de NH₃ relative à l'acidité de Brønsted par voie éthanol passe par un maximum après ajout de Na+P. Il faut cependant noter que l'adsorption sur les sites acides de Brønsted ne représente qu'environ 5 % de l'adsorption totale. La baisse de la capacité d'adsorption de l'ammoniac est donc plus marquée pour l'empoisonnement par voie aqueuse.

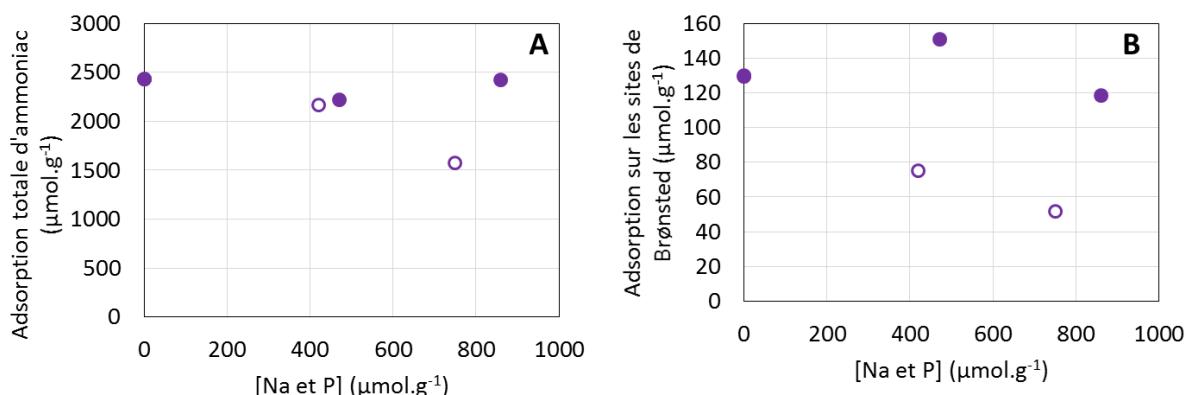


Figure IV-37 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à 50 °C des catalyseurs Cu(8,0%)/FER empoisonnés au sodium et phosphore par voie aqueuse (○) ou par voie éthanol (●). (A) capacité d'adsorption totale de NH₃, (B) adsorption sur les sites acides de Brønsted.

- Bilan sur l'impact des co-ajouts de sodium et phosphore sur l'adsorption de NH₃

Les évolutions des capacités d'adsorption d'ammoniac mesurées à 50 °C sont regroupées Figure IV-38 en fonction de la teneur en minéraux ajoutés.

L'adsorption totale d'ammoniac (Figure IV-38-A) sur la zéolithe Cu(2,5%)/FER diminue de façon linéaire avec la teneur en co-ajout pour les deux solvants d'imprégnation. Avec l'échantillon Cu(8,0%)/FER, l'adsorption totale d'ammoniac reste stable après l'ajout de sodium et phosphore par voie éthanol, comme observé pour l'empoisonnement au phosphore sur Cu(7,4%)/FER. Après co-addition par voie aqueuse, la capacité totale d'adsorption d'ammoniac reste stable à environ 2400 μmol NH₃.g⁻¹ jusqu'à environ 420 μmol.g⁻¹ de sodium et phosphore, puis diminue pour atteindre environ 1500 μmol NH₃.g⁻¹ pour 750 μmol.g⁻¹ de sodium et phosphore.

L'adsorption de l'ammoniac sur les sites acides de Brønsted sur la zéolithe Cu(2,5%)/FER diminue pour les deux solvants d'imprégnation. Au contraire, pour le catalyseur Cu(8,0%)/FER, seul l'empoisonnement par voie aqueuse fait significativement diminuer l'acidité de Brønsted.

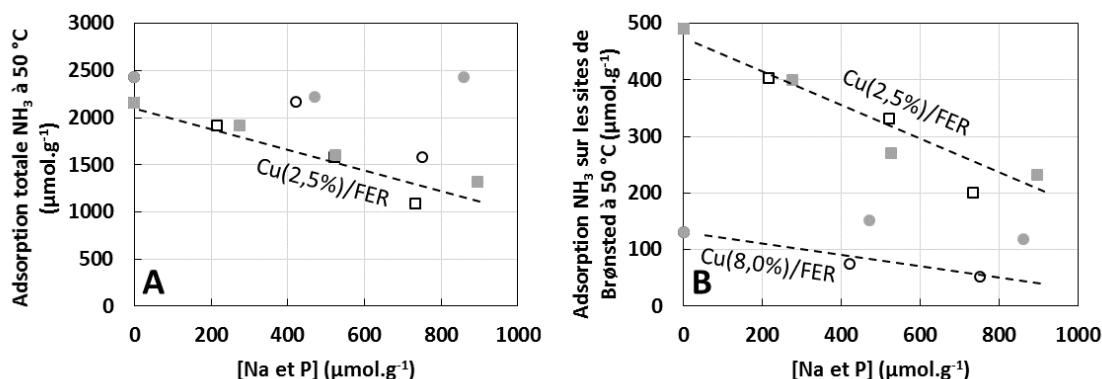


Figure IV-38 : Adsorption d'ammoniac, à 50 °C, en fonction de la teneur en phosphore. □ : Cu(2,5%)/FER-H₂O, ■ : Cu(2,5%)/FER-EtOH, ○ : Cu(8,0%)/FER-H₂O et ● : Cu(8,0%)/FER-EtOH (A) Adsorption totale d'ammoniac, (B) Adsorption d'ammoniac sur les sites acides de Brønsted.

IV.3.b.iv. Comparaison de l'impact de Na et/ou P sur l'adsorption de NH₃

Les capacités d'adsorption de l'ammoniac en fonction de la nature des ajouts sont tout d'abord commentées pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, puis pour les échantillons Cu(ER)/FER. L'effet de la température d'évacuation de NH₃ (50 ou 250 °C) est également discuté dans le but de comparer l'effet des minéraux en fonction la force des sites acides des catalyseurs Cu/FER.

- Catalyseurs Cu(EC)/FER (contenant majoritairement du cuivre échangé)

La capacité totale d'adsorption de l'ammoniac mesurée à 50 °C est présentée Figure IV-39-A en fonction de la teneur en sodium et/ou phosphore. Pour les teneurs en poisons inférieures à 300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, la capacité d'adsorption de l'ammoniac reste globalement stable pour les échantillons empoisonnés par Na (\square, \blacksquare) ou Na+P (\circ, \bullet). Les matériaux contenant uniquement du phosphore ($\triangle, \blacktriangle$) présentent les capacités d'adsorption de NH₃ les plus basses. Pour les teneurs supérieures à 300 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, la capacité d'adsorption de l'ammoniac décroît de façon linéaire, quel que soit le poison. La baisse de l'adsorption de l'ammoniac est légèrement plus marquée dans le cas de l'ajout de phosphore par voie aqueuse (\triangle).

A l'opposé, les mesures effectuées à 250 °C (Figure IV-39-B) montrent que les échantillons phosphatés ($\triangle, \blacktriangle$) présentent une quantité de sites d'adsorption de l'ammoniac légèrement supérieure aux catalyseurs empoisonnés par Na (\square, \blacksquare) ou Na+P (\circ, \bullet). L'ajout de phosphore semble empoisonner préférentiellement les sites acides faibles. Au contraire, l'empoisonnement des sites forts est plus marqué pour les catalyseurs empoisonnés au sodium (\square, \blacksquare), et pour les catalyseurs co-imprégnés au sodium et phosphore par voie aqueuse (\circ). Les sites acides forts dans les zéolithes sont les sites acides de Brønsted. Or le sodium prend la place des protons dans la zéolithe. L'acidité forte est donc touchée préférentiellement lors de l'ajout de sodium.

Ces différents résultats illustrent l'impact du sodium et du phosphore selon la force du site acide. Le phosphore empoisonne préférentiellement les sites acides faibles, alors que le sodium empoisonne préférentiellement les sites acides forts.

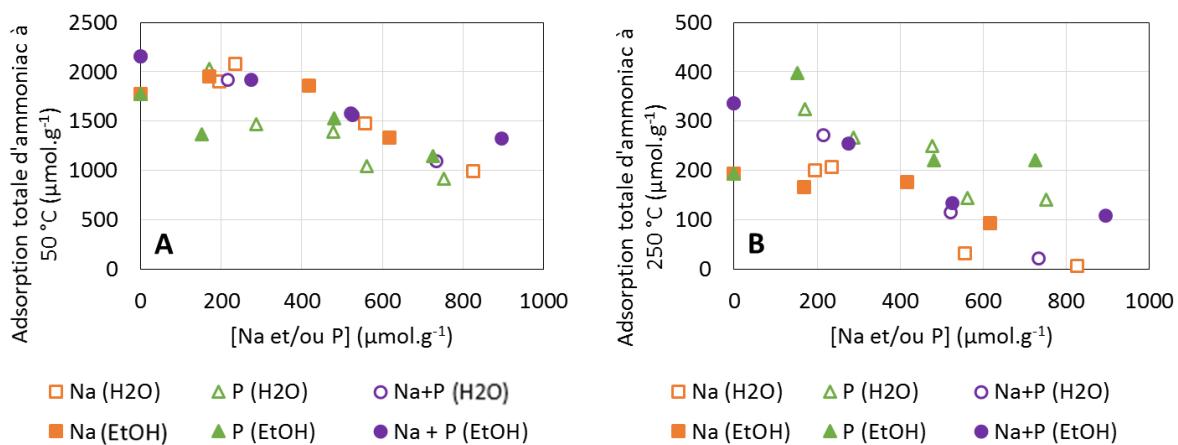


Figure IV-39 : Adsorption totale d'ammoniac à 50 °C (A) et à 250 °C (B) en fonction de la teneur en sodium et/ou phosphore sur les catalyseurs Cu(EC)/FER.

- Catalyseurs Cu(ER)/FER (contenant majoritairement du CuO)

Sur les matériaux présentant majoritairement du CuO (Cu(ER)/FER), les résultats de l'adsorption de l'ammoniac à 50 °C sont présentés Figure IV-40-A. Pour ces catalyseurs, différentes tendances sont observées selon le poison ajouté et le solvant d'imprégnation. L'ajout de sodium (\square , \blacksquare) diminue la capacité d'adsorption d'ammoniac quel que soit le solvant d'imprégnation (eau ou éthanol). Après l'empoisonnement par le phosphore (\triangle , \blacktriangle), la capacité d'adsorption de l'ammoniac reste stable sur toute la gamme de teneur étudiée, quelle que soit la voie d'empoisonnement. Au contraire, après l'empoisonnement simultané des deux poisons (\circ , \bullet) des différences sont observées selon le solvant d'imprégnation utilisé. En effet, lors de l'empoisonnement par voie aqueuse, l'adsorption totale d'ammoniac diminue de façon similaire à l'adsorption après ajout de sodium, alors qu'elle reste stable lors de l'empoisonnement par voie éthanol, comme pour l'empoisonnement par le phosphore seul.

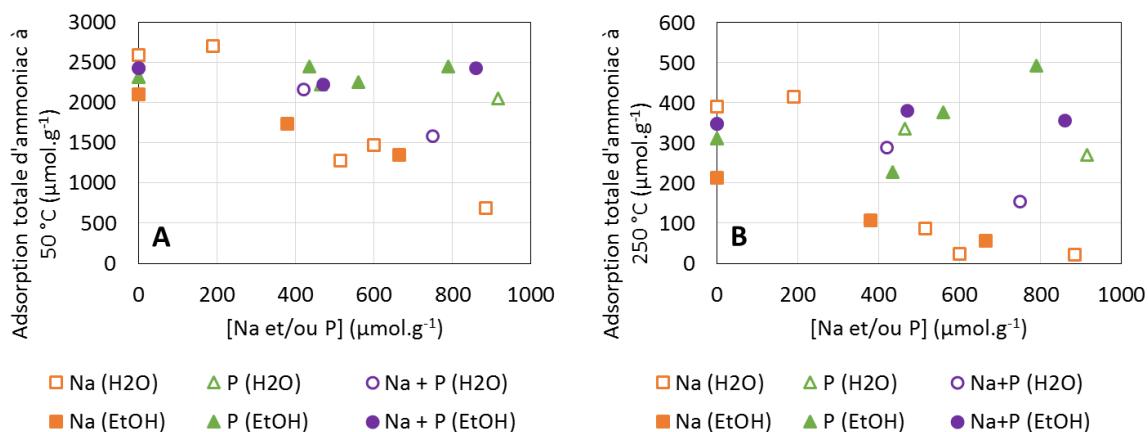
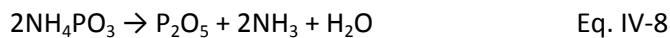
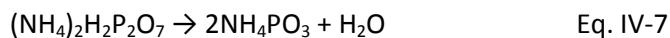
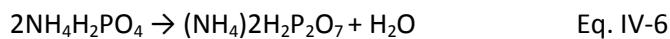


Figure IV-40 : Adsorption totale d'ammoniac à 50 °C (A) et 250 °C (B) en fonction de la teneur en sodium et/ou phosphore pour les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Globalement, à la différence des catalyseurs Cu(EC)/FER, des tendances identiques sont observées après désorption de l'ammoniac à 250 °C (Figure IV-40-B). La différence la plus marquée est observée lors de l'ajout du phosphore dans l'éthanol (\blacktriangle). On constate dans un premier temps une diminution de l'adsorption de $310 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur non empoisonné, à $230 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une teneur en phosphore de $435 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Dans un second temps, la capacité d'adsorption de l'ammoniac augmente jusqu'à $490 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une teneur en phosphore de $790 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Cette augmentation de la capacité totale d'adsorption de l'ammoniac peut être mise en parallèle avec l'augmentation de l'acidité de Brønsted observée Figure IV-34. Ce résultat semble confirmer la formation de phosphate d'ammonium/de diammonium, dont la stabilité thermique est importante. Selon A.Magda *et al.*[38], il faut chauffer jusqu'à environ 500 °C afin de désorber la totalité de

l'ammoniac adsorbé sur P₂O₅. Le mécanisme réactionnel de décomposition thermique proposé est le suivant :



La formation de phosphate d'ammonium/de diammonium peut donc expliquer l'augmentation de l'adsorption de l'ammoniac sur des pseudo-sites acides de Brønsted, ce qui explique l'augmentation de l'acidité forte.

- Conclusion

Différentes hypothèses ont été émises afin d'expliquer les variations d'adsorption de l'ammoniac après empoisonnement :

- Après empoisonnement au sodium : par voie aqueuse, une migration du cuivre est supposée, avec la formation d'oxyde de cuivre et une diminution de l'acidité de la zéolithe ;
- Après l'empoisonnement au phosphore : formation de phosphate d'ammonium/de diammonium afin d'expliquer l'augmentation de la capacité d'adsorption d'ions ammonium. Or, après ajout de Na+P, l'acidité de Brønsted diminue malgré la présence de phosphore, ce qui semble contredire cette hypothèse. Cependant, le sodium empoisonne préférentiellement les sites acides de Brønsted. La formation de phosphate d'ammonium/de diammonium pourrait ne pas être suffisante pour compenser la perte de l'acidité de Brønsted par le sodium, ce qui expliquerait la chute de l'adsorption de l'ammoniac sur les sites acides de Brønsted lors de l'empoisonnement par Na+P. Par ailleurs, différentes hypothèses ont été émises afin d'expliquer la diminution de l'adsorption totale de l'ammoniac comme l'interaction cuivre-phosphore. Il a en effet été montré que l'ammoniac s'adsorbe sur le cuivre. L'interaction entre le cuivre et le phosphore pourrait empêcher cette adsorption avec le remplacement des groupements hydroxyles du cuivre par des groupements métaphosphate. Les échantillons Cu(EC)/FER sont plus impactés par le dépôt de phosphore car, pour ces catalyseurs, les sites coordinativement insaturés des espèces aluminiques extra-réseau demeurent accessibles au phosphore, alors qu'ils doivent être occupés (au moins partiellement) sur les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Selon le poison déposé, la voie d'empoisonnement et la teneur en cuivre, les résultats obtenus lors de l'adsorption d'ammoniac sont très variables. Pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, la capacité d'adsorption de l'ammoniac diminue globalement plus que pour les catalyseurs Cu(ER)/FER, excepté pour l'empoisonnement au sodium.

IV.4. Bilan

Dans ce chapitre, différentes caractérisations des catalyseurs Cu/FER ont été présentées notamment en fonction de la teneur en sodium et/ou phosphore et du solvant d'imprégnation utilisé (eau ou éthanol). Dans le but d'avoir une vision globale de la désactivation pour chaque catalyseur, les pourcentages de variations des différentes propriétés physico-chimiques étudiées sont présentés dans les figures suivantes.

Pour l'empoisonnement au sodium (Figure IV-41), pour des teneurs similaires en ajout, on constate que toutes les propriétés sont plus affectées par la voie aqueuse que par la voie éthanol excepté l'adsorption de l'ammoniac. Pour l'empoisonnement par voie aqueuse, la surface spécifique, le pourcentage de cuivre échangé et la capacité d'adsorption de NH₃ diminuent. Cet empoisonnement entraîne le remplacement du cuivre en position d'échange par le sodium. Le cuivre forme alors de l'oxyde de cuivre extra-réseau. Par ailleurs, le fait que le sodium se positionne dans les positions d'échange entraîne une diminution préférentielle de l'acidité de Brønsted.

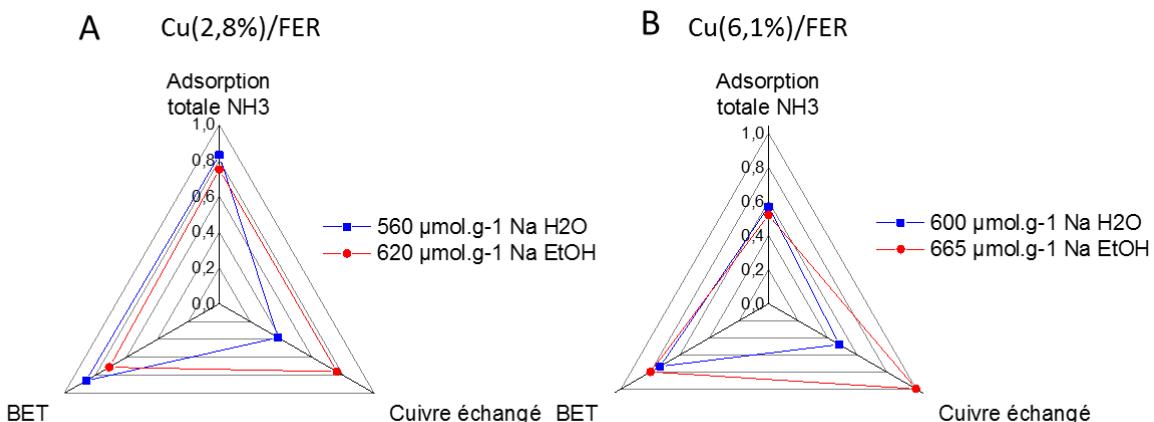


Figure IV-41 : Empoisonnement au sodium de (A) Cu(2,8%)/FER, (B) Cu(6,1%)/FER.

L'influence du phosphore sur les catalyseurs est présenté Figure IV-42. On constate que, quelles que soient les propriétés étudiées, les ajouts de phosphore tendent à conduire aux mêmes tendances indépendamment du solvant d'imprégnation, avec cependant un empoisonnement des propriétés physico-chimiques plus marqué par voie aqueuse. Si l'on compare l'effet de la désactivation entre Cu(2,8%)/FER et Cu(7,4%)/FER, on constate que le catalyseur contenant du CuO est beaucoup moins impacté, à l'exception du pourcentage de cuivre échangé qui devient nul pour Cu(7,4%)/FER après empoisonnement par voie aqueuse. Dans tous les cas, en H₂-RTP, un décalage de la réduction du cuivre vers les plus hautes températures a été constaté, attribué à une interaction entre le cuivre et le phosphore. Cette interaction cuivre-phosphore peut provenir de la formation d'espèces (Cu)_x(H_yPO₄) ou au remplacement des groupes hydroxyles du cuivre par du métaphosphate (PO₃³⁻).

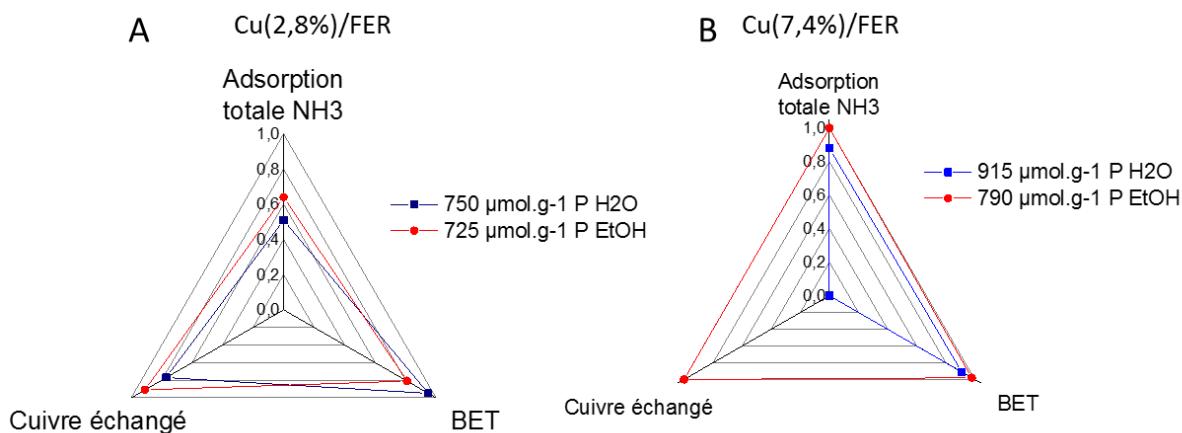


Figure IV-42 : Empoisonnement au phosphore de (A) Cu(2,8%)/FER, (B) Cu(7,4%)/FER.

Pour finir, les comparaisons des échantillons co-additionnés de Na+P par voie aqueuse ou éthanol sont présentées pour les deux teneurs en cuivre Figure IV-43.

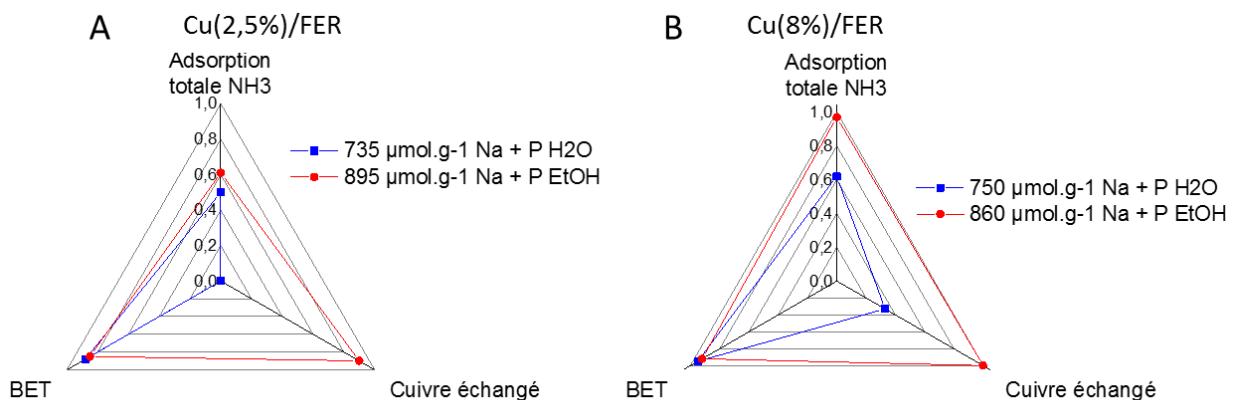


Figure IV-43 : Empoisonnement au sodium et phosphore de (A) Cu(2,5%)/FER, (B) Cu(8,0%)/FER.

On constate que les propriétés des catalyseurs contenant 8,0 % de cuivre sont moins impactées que les propriétés des catalyseurs contenant 2,5 % de cuivre, comme observé pour l'empoisonnement au phosphore. Pour les deux teneurs en cuivre, l'effet de l'ajout des poisons est moins marqué par voie éthanol, comme pour les empoisonnements au sodium et phosphore déposés séparément. A l'instar de l'empoisonnement au sodium, on constate une perte importante du pourcentage de cuivre échangé pour l'empoisonnement par voie aqueuse, avec le remplacement du cuivre en position d'échange par le sodium. De même que pour l'empoisonnement au phosphore, les températures de réduction du cuivre augmentent à cause d'une interaction entre le cuivre et le phosphore.

Références

- [1] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les zéolithes : un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis, France: EDP sciences, 2006.
- [2] C. Torre-Abreu, M. F. Ribeiro, C. Henriques, et G. Delahay, « NO TPD and H₂-TPR studies for characterisation of CuMOR catalysts The role of Si/Al ratio, copper content and cocation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, n° 3–4, p. 261-272, déc. 1997.
- [3] R. Bulánek, B. Wichterlová, Z. Sobalík, et J. Tichý, « Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, n° 1, p. 13-25, avr. 2001.
- [4] G. Delahay, B. Coq, et L. Brousseau, « Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged beta zeolites », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 12, n° 1, p. 49-59, mai 1997.
- [5] C. Sepúlveda *et al.*, « Effect of phosphorus on the activity of Cu/SiO₂ catalysts in the hydrogenolysis of glycerol », *Catalysis Today*, vol. 279, Part 2, p. 217-223, janv. 2017.
- [6] G. V. Mamontov, O. V. Magaev, A. S. Knyazev, et O. V. Vodyankina, « Influence of phosphate addition on activity of Ag and Cu catalysts for partial oxidation of alcohols », *Catalysis Today*, vol. 203, p. 122-126, mars 2013.
- [7] D. Kaucký, J. Dědeček, et B. Wichterlová, « Co²⁺ ion siting in pentasil-containing zeolites: II. Co²⁺ ion sites and their occupation in ferrierite. A VIS diffuse reflectance spectroscopy study », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 31, n° 1, p. 75-87, oct. 1999.
- [8] S. Sklenak *et al.*, « Effect of the Al Siting on the Structure of Co(II) and Cu(II) Cationic Sites in Ferrierite. A Periodic DFT Molecular Dynamics and FTIR Study », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 8, p. 3958-3968, févr. 2013.
- [9] J. Dědeček, L. Čapek, P. Sazama, Z. Sobalík, et B. Wichterlová, « Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO_x and NO, N₂O decomposition », *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, n° 1–2, p. 244-253, janv. 2011.
- [10] T. E. Hoost, K. A. Laframboise, et K. Otto, « NO adsorption on Cu-ZSM-5: assignment of IR band at 2133 cm⁻¹ », *Catal Lett*, vol. 33, n° 1-2, p. 105-116, mars 1995.
- [11] T. Cheung, S. K. Bhargava, M. Hobday, et K. Fogar, « Adsorption of NO on Cu Exchanged Zeolites, an FTIR Study: Effects of Cu Levels, NO Pressure, and Catalyst Pretreatment », *Journal of Catalysis*, vol. 158, n° 1, p. 301-310, janv. 1996.
- [12] G. Spoto *et al.*, « Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 3, n° 2, p. 151-172, févr. 1994.
- [13] J. W. London et A. T. Bell, « Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide », *Journal of Catalysis*, vol. 31, n° 1, p. 32-40, oct. 1973.
- [14] J. Valyon et W. K. Hall, « Studies of the surface species formed from nitric oxide on copper zeolites », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, n° 6, p. 1204-1212, févr. 1993.
- [15] K. I. Hadjiivanov, « Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy », *Catalysis Reviews*, vol. 42, n° 1-2, p. 71-144, mai 2000.
- [16] C. Henriques *et al.*, « An FT-IR study of NO adsorption over Cu-exchanged MFI catalysts: Effect of Si/Al ratio, copper loading and catalyst pre-treatment », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, n° 1, p. 79-95, mars 1998.
- [17] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruazkova, D. Kaucky, et B. Wichterlova, « Coordination of Cu Ions in High-Silica Zeolite Matrixes. Cu+ Photoluminescence, IR of NO Adsorbed on Cu²⁺, and Cu²⁺ ESR Study », *J. Phys. Chem*, vol. 99, p. 16327-16337.

- [18] K. Chakarova *et al.*, « Coordination state of Cu⁺ ions in Cu-[Al]MCM-41 », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, n° 1–2, p. 186-194, juill. 2011.
- [19] P. S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, et M. P. Harold, « Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, n° 1–2, p. 110-126, avr. 2011.
- [20] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, et R. J. Blint, « Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 64, n° 3–4, p. 180-188, mai 2006.
- [21] K. Chakarova et K. Hadjiivanov, « FTIR study of N₂ and CO adsorption on H-D-FER », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 177, p. 59-65, sept. 2013.
- [22] B. de Ménorval, P. Ayrault, N. S. Gnepp, et M. Guisnet, « Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal », *Journal of Catalysis*, vol. 230, n° 1, p. 38-51, févr. 2005.
- [23] Rebenstorf, Bernd et Lindblad, Thomas, « Amorphous AlPO₄ as Catalyst Support. I. FTIR Study of CO Adsorbed on Chromocene and Trimethylsilylchromocene Reacted with AlPO₄ », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 44, p. 789-792, 1990.
- [24] G. Müller, J. Bódis, G. Eder-Mirth, J. Kornatowski, et J.A. Lercher, « In situ FT-IR microscopic investigation of metal substituted AlPO₄-5 single crystals », *Journal of Molecular Structure*, vol. 410-411, p. 173-178.
- [25] T. Blasco, A. Corma, et J. Martínez-Triguero, « Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition », *Journal of Catalysis*, vol. 237, n° 2, p. 267-277, janv. 2006.
- [26] G. Caeiro *et al.*, « Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites », *Applied Catalysis A: General*, vol. 314, n° 2, p. 160-171, nov. 2006.
- [27] M. Trombetta *et al.*, « FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis: III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂–Al₂O₃ System », *Journal of Catalysis*, vol. 179, n° 2, p. 581-596, oct. 1998.
- [28] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, et P. Sarv, « Determination and properties of acid sites in H-ferrierite: A comparison of ferrierite and MFI structures », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 24, n° 4–6, p. 223-233, nov. 1998.
- [29] A. A. Davydov et N. Sheppard, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, N.J: Wiley, 2003.
- [30] D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, et W. S. Epling, « NH₃-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading », *Catalysis Today*, vol. 231, p. 64-74, août 2014.
- [31] F. Poignant, J. Saussey, J.-C. Lavalle, et G. Mabilon, « In situ FT-IR study of NH₃ formation during the reduction of NO_x with propane on H/Cu-ZSM-5 in excess oxygen », *Catalysis Today*, vol. 29, n° 1, p. 93-97, mai 1996.
- [32] F. Poignant, J. Saussey, J.-C. Lavalle, et G. Mabilon, « NH₃ formation during the reduction of nitrogen monoxide by propane on H-Cu-ZSM-5 in excess oxygen », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 1, p. 89-90, janv. 1995.
- [33] C. Paolucci, « Catalysis in a Cage: Condition-Dependent Speciation and Dynamics of Exchanged Cu Cations in SSZ-13 Zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 18, p. 6028-6048, avril 2016.
- [34] M. Moreno-Gonzalez, B. Hueso, M. Boronat, T. Blasco et A. Corma, « Ammonia-Containing Species Formed in Cu-Chabazite As Per In Situ EPR, Solid-State NMR, and DFT Calculations », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 6, p. 1011-1017, mars 2015.
- [35] J. Y. Luo, F. Gao, K. Kamasamudram, N. W. Currier, C. H. F. Peden et A. Yezerets, « New insights into Cu/SSZ-13 SCR catalyst acidity. Part I: Nature of acidic sites probed by NH₃ titration », *Journal of Catalysis*, vol. 348, p. 291-299, avril 2017.
- [36] J. Datka, B. Gil, et A. Kubacka, « Acid properties of NaH-mordenites: Infrared spectroscopic studies of ammonia sorption », *Zeolites*, vol. 15, n° 6, p. 501-506, août 1995.

- [37] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of Fe-BEA as NH₃-SCR catalyst—Effect of phosphorous », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 111-123, avr. 2014.
- [38] A. Magda, R.Pode, C.Muntean, M.Medeleanu, et A.Pop, « Synthesis and characterization of ammonium phosphate fertilizers with boron », *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 75, n° 7, p. 951-963, 2010.

Chapitre V : Corrélation activité catalytique et
caractérisations

Pour mener à bien ce travail de thèse, deux familles de catalyseurs Cu/FER ont été préparées. La première contient majoritairement du cuivre échangé (avec environ 2,8 % de cuivre, ces échantillons sont notés Cu(EC)/FER). La deuxième famille de catalyseurs contient entre 6 et 8 % de cuivre, dont une grande part est sous forme CuO (Cu(ER)/FER). Ces catalyseurs ont été modifiés par ajouts de sodium et/ou de phosphore dans des teneurs variables allant jusqu'à environ 2,5 % massique. Les ajouts de minéraux ont été réalisés par imprégnation, soit dans l'eau, soit dans l'éthanol. Le chapitre III a présenté les conversions des NO_x et de l'ammoniac en standard et fast-SCR des différents échantillons. Le chapitre IV a présenté les différentes caractérisations des catalyseurs avant et après empoisonnement : les caractérisations relatives aux propriétés du cuivre, à l'adsorption de NH₃ ainsi que les propriétés texturales et structurales ont été étudiées.

Le but de ce chapitre est de mettre en lien les activités catalytiques mesurées avec les différentes caractérisations dans le but d'identifier le ou les paramètre(s) clé(s) conduisant à la désactivation des catalyseurs.

Les réactions de NH₃-SCR mettant en œuvre d'une part l'oxydation partielle de NO en NO₂ et d'autre part l'activation de NH₃, une approche simplifiée du système a tout d'abord été utilisée, en examinant spécifiquement les réactions d'oxydation de NO et de NH₃ par l'oxygène pour les mettre en lien avec les différentes caractérisations effectuées. Il faut rappeler ici que l'oxydation de l'ammoniac par O₂ est une réaction qui rentre en compétition avec la réduction des NO_x par NH₃, en particulier à haute température (> 400 °C).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux corrélations entre les propriétés physico-chimiques des échantillons et les activités catalytiques mesurées en NH₃-SCR.

V.1.Relations oxydation de NO et NH₃ – propriétés physico-chimiques.

L'oxydation de NO en NO₂ est une étape limitante pour la réaction de standard-SCR. Elle trouve donc son intérêt pour éventuellement expliquer, le cas échéant, les désactivations observées en réduction des NO_x par l'ammoniac. La deuxième réaction d'oxydation étudiée est l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène. Cette réaction n'est pas désirée dans le procédé de NH₃-SCR car elle consomme le réducteur nécessaire à la réduction des NO_x. Cependant, elle met en lumière la capacité des catalyseurs à activer cette molécule.

Pour rappel, les tests d'oxydation de NO ou NH₃ ont été réalisés avec respectivement 500 ppm NO ou 500 ppm NH₃ et 10 % CO₂, 10 % O₂, 9 % H₂O et de l'azote en gaz de fond. Les tests d'oxydation ont été réalisés en paliers de température tous les 50 °C, pour des températures comprises entre 350 et

500 °C pour l’oxydation de NO, et entre 300 et 500 °C pour l’oxydation de NH₃. Cependant, pour les deux réactions étudiées, des tendances identiques ont été observées quelle que soit la température de test. Ainsi, afin de simplifier la présentation des résultats, une seule température par type de réaction a été sélectionnée. Pour l’oxydation de NO, l’activité est globalement limitée et la température de 450 °C a été sélectionnée (les conversions obtenues à cette température ont toujours été plus faibles que la valeur thermodynamique potentiellement atteignable). Pour l’oxydation de NH₃, l’activité est plus élevée et, afin de discriminer les différents catalyseurs, la température sélectionnée a varié entre 400 °C et 450 °C.

Les propriétés d’oxydation des deux familles de catalyseurs (Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER) empoisonnés par Na, P et Na+P seront présentées dans un premier temps après ajouts des minéraux par imprégnation en milieu aqueux (nommé par la suite « empoisonnement par voie aqueuse »), et dans un second temps après imprégnation dans l’éthanol (nommé par la suite « empoisonnement par voie éthanol »). Les éventuelles corrélations entre les tests d’oxydation et les différentes caractérisations présentées précédemment dans le chapitre IV sont ensuite discutées.

V.1.a. Impact des minéraux imprégnés par voie aqueuse sur les propriétés d’oxydation de NO et NH₃

V.1.a.i. Catalyseurs Cu(EC)/FER

Les taux de conversion de NO et NH₃ mesurés lors des tests d’oxydation sur les catalyseurs de la série Cu(EC)/FER sont présentés Figure V-1 (à 450 °C) en fonction de la teneur en poisons ajoutés.

L’ajout de sodium (□) par voie aqueuse entraîne dans un premier temps l’augmentation des conversions de NO et NH₃. Pour les teneurs les plus élevées (supérieures à 600 µmol.g⁻¹), les conversions de NO et NH₃ diminuent. En outre, pour l’oxydation de l’ammoniac, on observe alors la formation de nouvelles espèces oxydées de l’azote (essentiellement NO, avec des traces de NO₂), en dépit de la diminution globale de l’oxydation de l’ammoniac. La sélectivité maximale en NO_x est mesurée à 500 °C, et est égale à 35 % (annexe 4.a, Figure 21).

L’empoisonnement au phosphore (Δ) par voie aqueuse conduit à une baisse continue de l’oxydation de NO et NH₃ et beaucoup plus marquée que pour l’empoisonnement au sodium. Le taux d’oxydation de NO, initialement de 8 %, à chute ainsi 2 % après ajout de 750 µmol.g⁻¹ de phosphore,

soit une perte de 75 % de l'activité initiale. Pour l'oxydation de NH_3 , la perte s'établit à 86 %, la conversion passant de 81 % à 11 % point de conversion après ajout de $750 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore.

Pour l'ajout simultané de phosphore et sodium, les deux éléments sont imprégnés à partir de phosphate de sodium (H_2NaPO_4), ce qui permet un dépôt équimolaire de Na et P. Par conséquent, les résultats sont présentés à la fois en fonction de la teneur globale en poison déposé (trait plein, symboles \circ) ou à iso teneur en Na ou P (trait pointillé, symboles \diamond). La comparaison à iso teneur est utilisée pour discuter de l'effet séparé de Na et P. La Figure V-1 montre ainsi que la désactivation due à la co-addition de sodium et phosphore (\circ) est globalement similaire à celle du phosphore seul (Δ), ce qui est confirmé par la tendance obtenue à iso-teneur (courbe pointillée, \diamond). Cependant, la courbe recalculée à iso teneur en poison déposé illustre le fait que l'association Na+P a un effet plus négatif que chacun des éléments pris séparément. Il existe donc une synergie négative entre les deux poisons, même si l'effet observé demeure plus poche de celui obtenu pour le dépôt de phosphore seul.

Si l'on s'intéresse aux sous-produits de l'oxydation de l'ammoniac, on constate une différence entre les catalyseurs contenant ou non du phosphore : seuls les catalyseurs contenant uniquement du sodium conduisent à la formation de sous-produits plus oxydés que le diazote, à savoir NO et NO_2 (annexe 4.a, Figure 22).

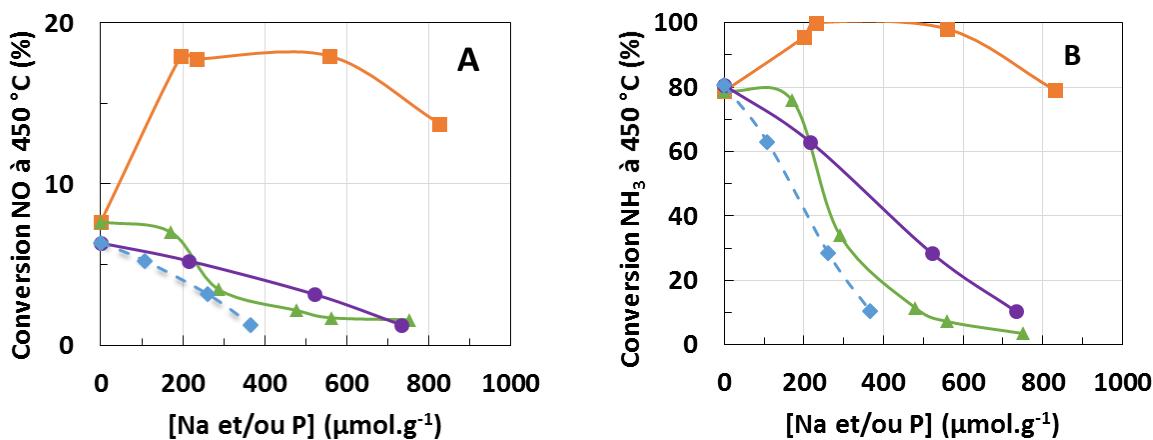


Figure V-1 : Impact de la teneur en sodium (□), phosphore (Δ), sodium et phosphore (○) et iso teneur en sodium et phosphore (◊) ajoutés par voie aqueuse, sur la conversion (A) de NO à 450 °C, (B) et de NH_3 à 450 °C des catalyseurs Cu(EC)/FER.

Finalement, les propriétés en oxydation de NO ou NH_3 passent par un maximum lors de l'ajout de sodium par voie aqueuse avant de diminuer, alors qu'une baisse continue est observée après ajout

de phosphore. Lors de la co-addition, la tendance est globalement similaire à celle observée avec les catalyseurs empoisonnés par le phosphore seul.

V.1.a.ii. Catalyseurs Cu(ER)/FER

La Figure V-2 présente les propriétés d'oxydation de NO mesurées à 450 °C (A) de l'ammoniac mesurées à 400 °C (B).

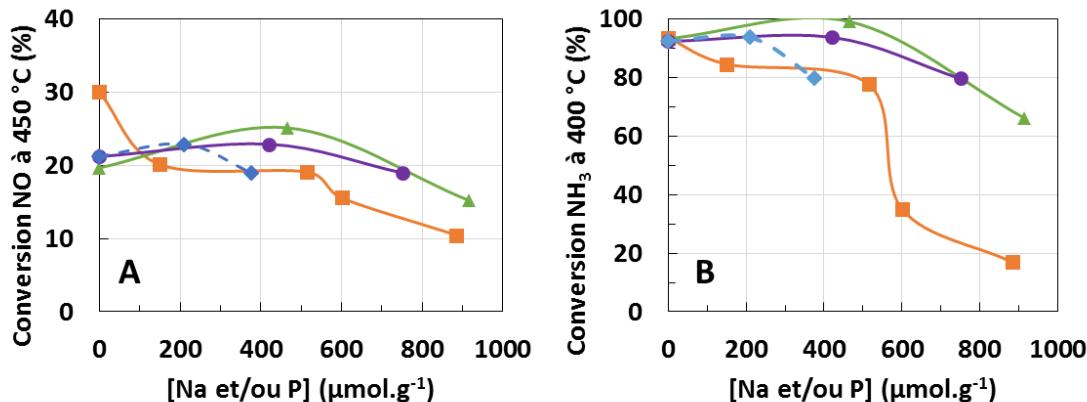


Figure V-2 : Impact de la teneur en sodium (□), phosphore (Δ), sodium et phosphore (○) et iso teneur en sodium et phosphore (◊) ajoutés par voie aqueuse (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$), sur la conversion (A) de NO à 450 °C, (B) de NH₃ à 400 °C sur les catalyseurs Cu(ER)/FER.

L'ajout de sodium par voie aqueuse (□) entraîne une baisse des propriétés d'oxydation de NO et NH₃, qui apparaît nettement plus marquée à partir de 500 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Par exemple, pour l'oxydation de NH₃, pour la plus forte teneur étudiée (environ 900 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), il ne reste plus qu'environ 18 % de l'activité initiale. Parallèlement, pour cette teneur en Na, on observe à nouveau l'apparition de NO_x (essentiellement NO, voir annexe 4.b, Figure 23), comme vu précédemment avec les échantillons Cu(EC)/FER. La sélectivité en NO_x à 500 °C est alors de 39 %, contre 35 % pour les échantillons contenant moins de cuivre (Cu(EC)/FER).

L'activité oxydante des catalyseurs modifiés par ajouts de phosphore apparaît moins affectée par l'empoisonnement (Δ). L'oxydation de l'ammoniac passe par un maximum après un ajout de 450 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, avant de décroître. Toutefois, pour la teneur la plus élevée (environ 900 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) l'activité initiale est diminuée d'environ 10 % pour l'oxydation de NO et 14 % pour l'oxydation de l'ammoniac.

Pour les catalyseurs contenant à la fois Na et P (○), la désactivation est à nouveau similaire à celle observée pour le phosphore seul (Δ), en comparaison du sodium seul (□). Cependant, à iso teneur en poison (courbe pointillée, ◊), la première teneur montre un intermédiaire à l'oxydation de

l'ammoniac entre Na et P seuls. Pour la seconde teneur en Na+P, la conversion de l'ammoniac apparait identique à celle du sodium seul.

Au bilan, comme pour Cu(EC)/FER, la désactivation après co-ajout de Na+P semble plus proche de celle du phosphore seul. De plus, seuls les catalyseurs contenant du sodium à teneur élevée conduisent à la formation de sous-produits plus oxydés que le diazote, essentiellement NO lors de l'oxydation de NH₃.

V.1.b. Impact des minéraux imprégnés par voie éthanol sur les propriétés d'oxydation de NO et NH₃

V.1.b.i. Catalyseurs Cu(EC)/FER

L'influence des ajouts des minéraux par voie éthanol sur les propriétés d'oxydation des catalyseurs de la série Cu(EC)/FER est présentée Figure V-3.

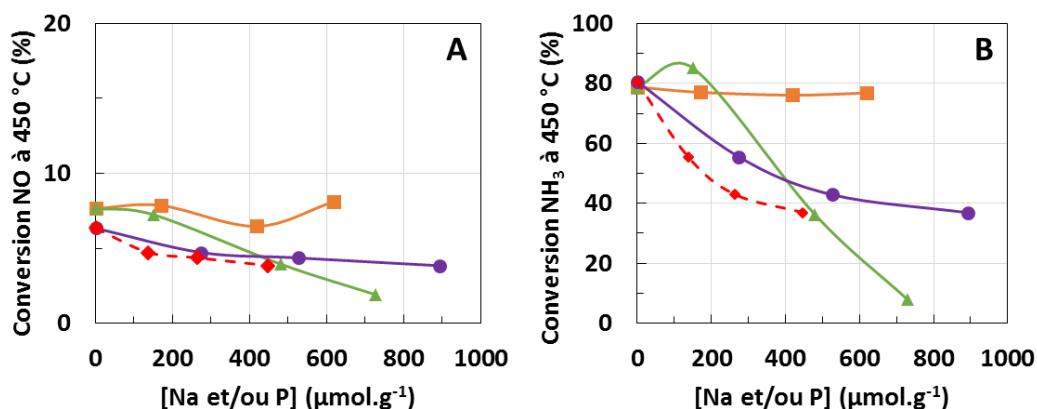


Figure V-3 : Impact de la teneur en sodium (□), phosphore (Δ), sodium et phosphore (○) et iso teneur en sodium et phosphore (◊) ajoutés par voie éthanol, sur la conversion (A) de NO à 450 °C (B) et de NH₃ à 450 °C des catalyseurs Cu(EC)/FER.

Après empoisonnement au sodium (□), les conversions de NO (Figure V-3-A) et de NH₃ (Figure V-3-B) restent stables.

Au contraire, l'empoisonnement au phosphore (Δ) entraîne une forte diminution des conversions de NO et NH₃, sauf pour la première teneur (environ 150 μmol.g⁻¹) pour laquelle l'activité apparaît relativement stable. Après l'ajout le plus important (environ 725 μmol.g⁻¹), environ 88 % de l'activité initiale en oxydation de NH₃ est perdue. L'oxydation de NO semble un peu moins impactée, avec une perte d'environ 73 % pour cette même teneur en phosphore. Cependant, les taux de conversion de

NO en NO_2 étant modestes pour tous les échantillons (inférieurs à 10 %), ces mesures présentent aussi une plus grande incertitude.

Dans le cas du co-empoisonnement au sodium et phosphore (\circ), les conversions de NO et NH_3 , diminuent également, avec une chute qui apparaît plus marquée pour les premières teneurs. Les conversions mesurées pour un co-ajout de $300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ sont alors inférieures à celles obtenues avec le sodium ou le phosphore seuls. Pour les teneurs en Na+P supérieures, les pertes d'activité sont plus limitées, et les taux de conversions mesurés sont intermédiaires à ceux obtenus avec le sodium ou le phosphore seuls. Ainsi, après le co-ajout le plus important ($895 \mu\text{mol.g}^{-1}$), environ la moitié de l'activité initiale en oxydation de NH_3 est perdue. L'oxydation de NO semble un peu moins impactée, avec une perte d'environ un tiers. La comparaison à iso-teneur en poison déposé (\diamond) montre qu'il y a à nouveau une synergie négative entre les deux poisons, et non l'effet d'un seul des deux minéraux ou un comportement additif. En effet, la courbe recalculée à iso-teneur en poison montre des conversions plus faibles que celles obtenues avec les poisons pris séparément, dans le domaine de concentration étudié. Cependant, un comportement additif semble se dessiner pour les plus fortes teneurs.

V.1.b.ii. Catalyseurs Cu(ER)/FER

La Figure V-4 présente les propriétés d'oxydation de NO mesurées à 450°C (A) de l'ammoniac mesurées à 400°C (B).

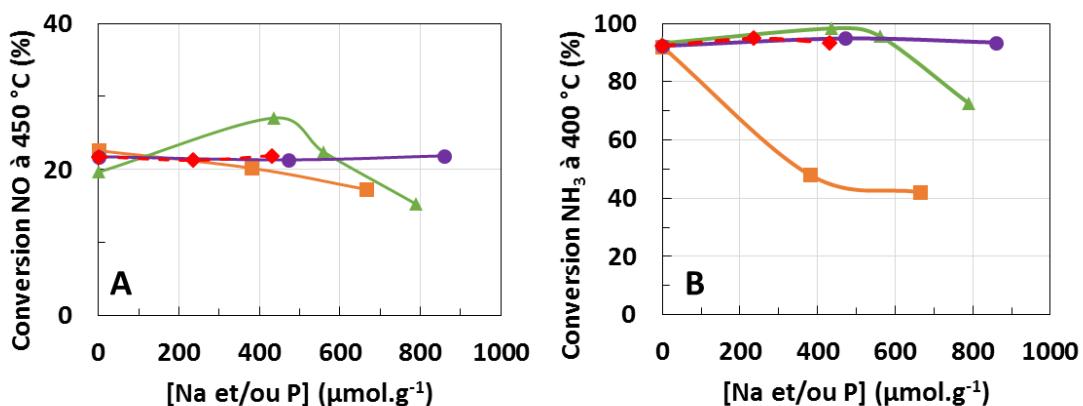


Figure V-4: Impact de la teneur en sodium (□), phosphore (Δ), et sodium et phosphore (○) et iso teneur en sodium et phosphore (◊) imprégnés par voie éthanol, sur la conversion (A) de NO à 450°C , (B) de NH_3 à 400°C sur les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment avec les échantillons Cu(EC)/FER, l'empoisonnement par le sodium en milieu alcoolique (□) conduit ici à une désactivation des

propriétés d'oxydation du catalyseur. A 400 °C, l'ajout d'environ 665 µmol.g⁻¹ de sodium entraîne la perte d'environ 54 % de l'activité initiale pour l'oxydation de NH₃ et 23 % pour l'oxydation de NO.

Après empoisonnement par le phosphore (Δ), les propriétés d'oxydation sont tout d'abord légèrement améliorées après un ajout d'environ 560 µmol.g⁻¹ de phosphore, comme vu précédent avec l'échantillon Cu(ER)/FER empoisonné par voie aqueuse. L'ajout supplémentaire de phosphore (790 µmol.g⁻¹) conduit au contraire à une perte d'activité, la conversion à 400 °C chutant alors à 72 points de conversion, contre 93 points de conversion initialement pour l'oxydation de NH₃.

Après empoisonnement par le sodium et phosphore (\circ), les propriétés d'oxydation apparaissent globalement stables pour l'oxydation de NO et NH₃. Un léger gain de 2,5 points de conversion à 400 °C pour l'oxydation de NH₃ est enregistré après ajout de 470 µmol.g⁻¹ de (Na+P) par rapport au catalyseur sans poison. La réactivité des catalyseurs contenant du sodium et phosphore semble donc plus proche de la réactivité des catalyseurs contenant seulement du phosphore, mais la désactivation pour les hautes teneurs n'est pas observée. Cependant, la comparaison à iso-teneur en poison déposé (\diamond) confirme que les propriétés d'oxydation de l'ammoniac apparaissent peu sensibles à la présence de sodium.

V.1.c. Corrélations caractérisations/propriétés d'oxydation

La partie précédente a présenté les propriétés des différents échantillons pour l'oxydation de NO et de NH₃, quel que soit le poison et la voie d'empoisonnement. Différentes évolutions ont été observées, mais toujours avec des tendances similaires pour les oxydations de NO et de NH₃. Ainsi, la première conclusion est que ces deux réactions d'oxydations sont sensibles aux mêmes propriétés du catalyseur bien que NO et NH₃ ne présentent pas les mêmes caractéristiques acido-basiques.

Tout d'abord, pour rappel, il a été mesuré une baisse significative de la surface spécifique des échantillons Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER après les ajouts des éléments minéraux. Or, selon le catalyseur et le solvant d'imprégnation utilisé, différentes évolutions de l'activité en oxydation ont été observées, avec soit une diminution, soit une stabilité, ou même une évolution en cloche avec le passage par un maximum (ajout du sodium dans l'eau sur Cu(EC)/FER ou encore du phosphore pour les catalyseurs Cu(ER)/FER). Ainsi, bien que la surface spécifique influence certainement les propriétés catalytiques des matériaux, elle n'apparaît pas être le paramètre prédominant gouvernant l'activité des solides en oxydation de NO ou NH₃.

Les possibles relations entre cette activité et les propriétés de stockage de NH₃ (essentiellement relative à l'acidité) ou la distribution des différentes espèces de cuivre sont décrites ci-après afin de mettre en évidence le(s) paramètre(s) clé(s) influençant l'oxydation de NO (ou NH₃).

V.1.c.i. Catalyseurs modifiés par ajout(s) de sodium

Relation avec la capacité d'adsorption de NH₃

Les mesures de capacité d'adsorption de NH₃ ont été réalisées principalement pour quantifier l'acidité des échantillons, même si l'ammoniac est aussi susceptible de s'adsorber sur le cuivre. D'une manière générale, la capacité d'adsorption de NH₃ passe par un maximum avec les ajouts de sodium, quel que soit le solvant d'imprégnation mis en œuvre. Une tendance semble se dégager Figure V-5-B entre les propriétés d'oxydation de l'ammoniac et l'adsorption de l'ammoniac. L'augmentation de l'adsorption de l'ammoniac semble permettre l'augmentation de l'oxydation de NH₃. Cependant, l'adsorption de NH₃ ne peut être reliée ni au solvant d'imprégnation (Figure V-5, symboles rouges), ni à la teneur initiale en cuivre (Figure V-5, symboles pleins vs symboles vides). Ainsi, au regard de ces résultats, aucun paramètre ne semble lier directement l'oxydation de NO (ou NH₃) à la capacité d'adsorption de l'ammoniac. Il faut toutefois rappeler que les températures nécessaires à l'oxydation de NO ou NH₃ sont élevées (350-450°C), alors que dans ce domaine de température, l'adsorption de NH₃ tend à devenir nulle. Les deux critères ne peuvent ici être comparés dans les mêmes conditions de température.

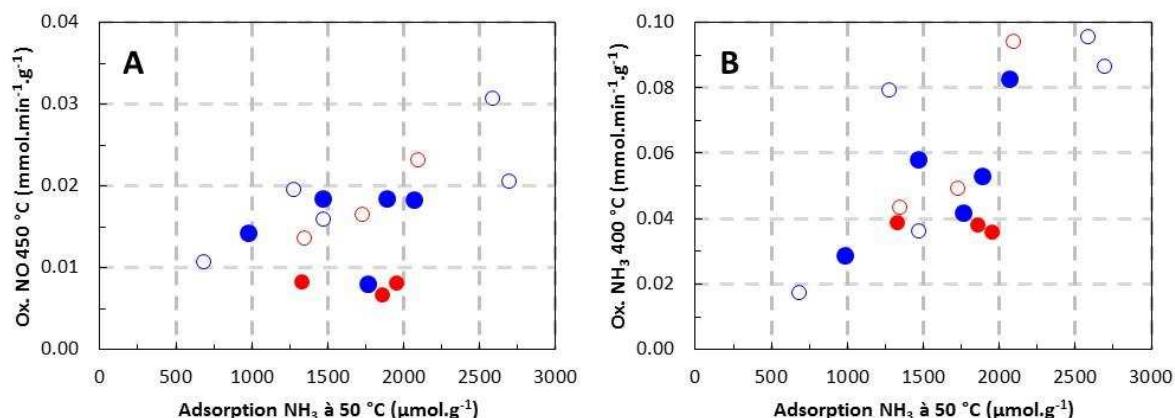


Figure V-5 : Activité d'oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction de la capacité d'adsorption de l'ammoniac à 50 °C des matériaux pour Cu(EC)/FER (symboles pleins) et Cu(ER)/FER (symboles vides) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse (●,○) ou éthanol (●,○).

Relation avec la distribution du cuivre (Cu échangé vs CuO extra-réseau)

Les propriétés RedOX des catalyseurs sont essentiellement apportées par le cuivre. Parmi les différentes formes de cuivre, l'oxyde CuO est connu pour favoriser l'oxydation de NO en NO₂ [1], [2]. Dans la mesure où il a été vu dans le chapitre IV que les ajouts de minéraux pouvaient avoir une influence sur l'état du cuivre (caractérisations par H₂-RTP et DRX), la Figure V-6 présente l'activité en

oxydation de NO en NO_2 à 450 °C (A) et l'activité en oxydation de NH_3 à 400 °C (B) en fonction du pourcentage de CuO présent dans les catalyseurs.

Pour l'oxydation de NO comme de NH_3 les points apparaissent dispersés mais des explications peuvent être avancées au regard du rôle supposé de CuO. Après empoisonnement par le sodium par voie aqueuse, le catalyseur Cu(2,8%)/FER (symboles bleus pleins) présente une augmentation puis une diminution de l'oxydation de NO ou NH_3 pour des pourcentages en CuO supérieurs à 40 %. L'augmentation de l'oxydation pour les pourcentages en CuO inférieurs à 40 % peut donc s'expliquer par la formation du CuO, qui favorise l'oxydation. La diminution de l'activité observée au-delà d'une certaine teneur en sodium peut être expliquée par la coalescence des particules de cuivre, qui mène par conséquent à une diminution de la surface de cuivre accessible pour l'oxydation. La formation de CuO a aussi été mise en évidence avec le catalyseur Cu(6,1%)/FER (contenant initialement environ 40 % de CuO) après imprégnation du sodium par voie aqueuse. L'augmentation du pourcentage de CuO diminue l'oxydation, probablement à cause de la perte de surface des particules de cuivre, comme expliqué pour Cu(2,8%)/FER.

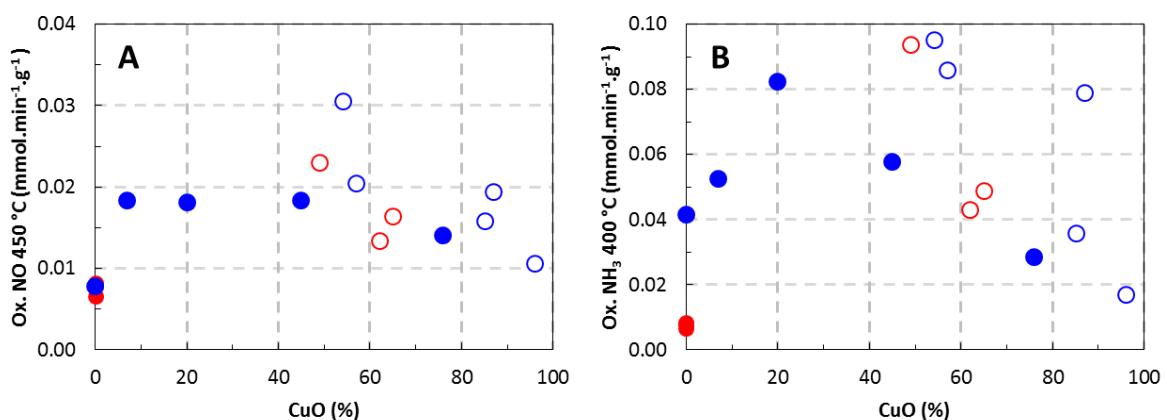


Figure V-6 : Activité d'oxydation de NO à 450 °C (A) et NH_3 à 400 °C (B) en fonction du pourcentage de CuO pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse (○, ●) ou éthanol (○, ●).

Les caractérisations des catalyseurs Cu(2,8%)/FER empoisonnés par le sodium par voie éthanol (symboles rouges pleins) ont montré peu de changements de l'état du cuivre ($\text{H}_2\text{-RTP}$, NO-IRTF), et pas de formation de CuO. En parallèle, la Figure V-6 indique également une activité en oxydation de NO et NH_3 qui ne varie pas. Cela appuie également l'hypothèse que la baisse d'acidité observée avec ces mêmes échantillons n'influence pas significativement les propriétés d'oxydation. Pour l'échantillon Cu(6,1%)/FER, possédant initialement du cuivre extra-réseau, une légère formation de CuO a été observée ($\text{H}_2\text{-RTP}$) après l'empoisonnement au sodium dans l'éthanol, ce qui se traduit par une diminution de l'activité oxydante (comme après ajout du sodium par voie aqueuse).

Pour conclure, l'état du cuivre, et en particulier le pourcentage de CuO, semble donc être le paramètre prédominant pour expliquer les variations d'activité en oxydation (de NO ou NH₃). Plus précisément, il apparaît que la formation de CuO favorise dans un premier temps l'oxydation de NO. Cependant, pour des pourcentages de CuO supérieurs à 40 %, la coalescence des particules pourrait expliquer la diminution de l'activité oxydante.

V.1.c.ii. Catalyseurs modifiés par ajout(s) de phosphore

Relation avec la capacité d'adsorption de NH₃

La Figure V-7 illustre la potentielle relation entre l'activité en oxydation des catalyseurs modifiés par ajouts de phosphore et leur capacité d'adsorption de l'ammoniac. Globalement, il semblerait que l'activité oxydante augmente avec la capacité d'adsorption de NH₃. Cependant, lorsque l'on considère chaque famille de solides, il n'existe pas de relation évidente entre les deux paramètres, comme observé précédemment après les ajouts de sodium.

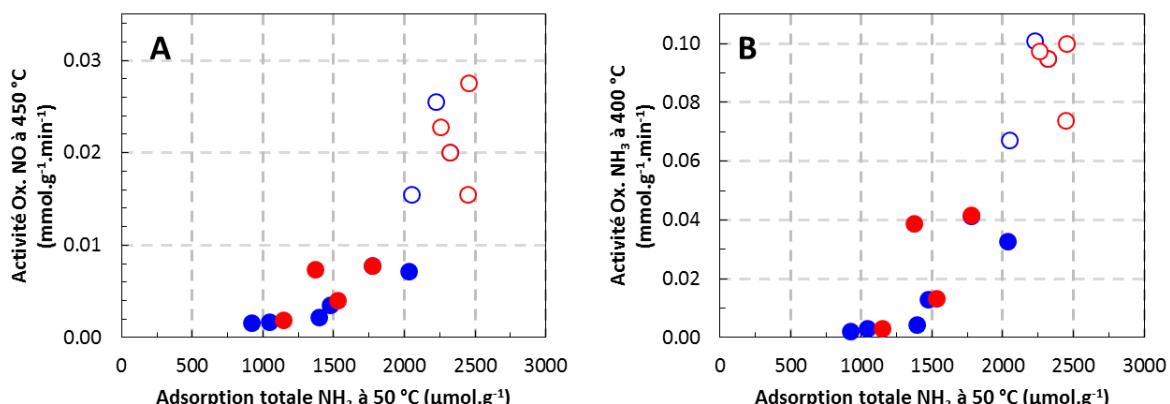


Figure V-7 : Activité d'oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction de la capacité d'adsorption de l'ammoniac à 50 °C des matériaux pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore par voie aqueuse (○, ●) ou éthanol (○, ●).

Relation avec la distribution du cuivre (Cu échangé vs CuO extra-réseau)

La différentiation et l'attribution des différentes espèces présentes dans les catalyseurs empoisonnés au phosphore étant délicate (résultats issus des caractérisations par H₂-RTP), l'activité d'oxydation de NO (A) et NH₃ (B) a été tracée en fonction du pourcentage de cuivre échangé (Figure V-8), et non de CuO comme pour le sodium. Une grande dispersion des points est alors obtenue, aucune relation ne semble pouvoir être établie ici entre le pourcentage de cuivre échangé et les propriétés d'oxydation, que ce soit pour l'échantillon Cu(EC)/FER ou Cu(ER)/FER.

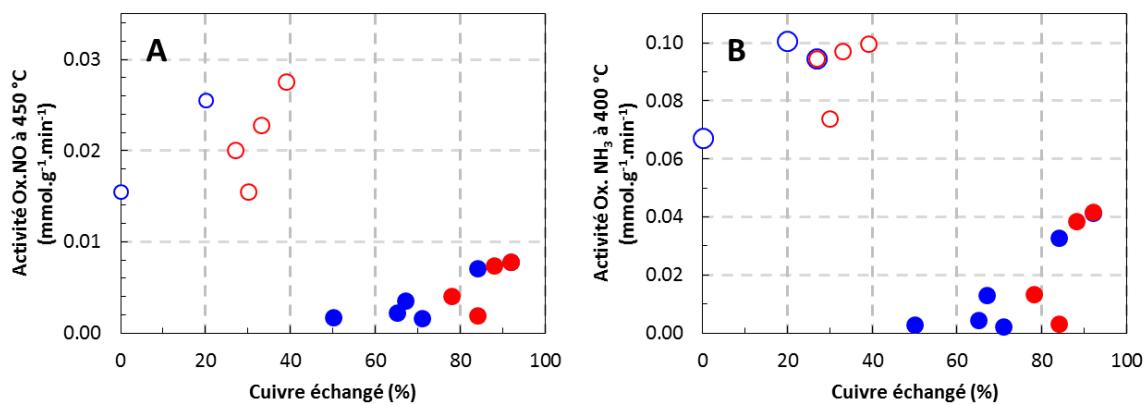


Figure V-8 : Activité d’oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction du pourcentage de cuivre échangé pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore par voie aqueuse (○, ●) ou éthanol (○, ●).

Cependant, pour le phosphore, un deuxième paramètre peut être pris en compte, témoignant des interactions Cu-P qui conduisent globalement à une augmentation de la température de réduction du cuivre (quel que soit son état, échangé ou CuO). Pour cela, les profils de H₂-RTP ont été intégrés pour quantifier le taux de réduction global du cuivre à 350 °C. Cette température a été choisie car elle correspond au maximum de consommation de H₂ du premier massif pour les catalyseurs sans minéraux. L’activité en oxydation de NO et NH₃ est donc tracée Figure V-9 en fonction du pourcentage de cuivre réduit en H₂-RTP à 350 °C.

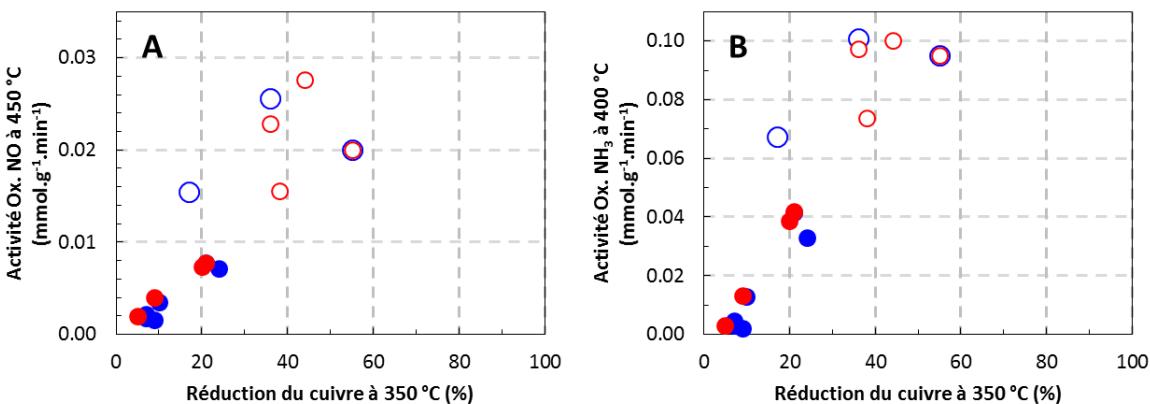


Figure V-9 : Activité d’oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction du pourcentage de réduction du cuivre à 350 °C pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore par voie aqueuse (○, ●) ou éthanol (○, ●).

Pour les catalyseurs contenant initialement essentiellement du cuivre échangé (Cu(EC)/FER) et additionnés de phosphore (dans l’eau comme dans l’éthanol), il apparaît une relation linéaire entre le pourcentage de réduction du cuivre à 350 °C et l’activité en oxydation de NO. La baisse de réductibilité du cuivre pourrait donc avoir une influence directe sur les propriétés d’oxydation. Une telle corrélation n’est pas vérifiée avec les catalyseurs contenant du sodium. En effet, la

consommation de H₂ augmente avec la teneur en sodium (imprégné par voie aqueuse) alors que les activités en oxydation de NO ou NH₃ passent alors par un maximum.

Cette corrélation n'est pas non plus vérifiée pour les échantillons Cu(ER)/FER contenant du phosphore. Aucune relation évidente ne semble lier la réductibilité du cuivre à 350 °C et l'activité oxydante. Il en est de même en considérant la température de début de réduction du cuivre des catalyseurs Cu(ER)/FER, car celle-ci reste stable quelle que soit la teneur en phosphore (chapitre IV.2.a.ii.). Cette différence de comportement est vraisemblablement liée à la présence initiale de CuO en quantité importante dans les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Au bilan, l'activité d'oxydation des catalyseurs Cu(EC)/FER semble dépendre essentiellement de la réductibilité du catalyseur. Pour les solides Cu(ER)/FER, aucun des paramètres étudiés ne semble expliquer les variations de l'oxydation. Une raison pourrait être la présence initiale de CuO ou des interactions entre le cuivre et le phosphore favorables puis défavorables, ce qui expliquerait le passage par un maximum de l'oxydation avec la teneur en phosphore (Figure V-2 et Figure V-4).

V.1.c.iii. Catalyseurs modifiés par co-ajout(s) de sodium et de phosphore

Après co-ajout de sodium et phosphore, quel que soit le solvant d'imprégnation (eau ou éthanol), l'activité en oxydation diminue pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, et passe par un maximum, moins marqué que pour l'empoisonnement au phosphore seul, pour Cu(ER)/FER.

Relation avec le pourcentage de cuivre réduit à 350 °C

Il a été montré dans le paragraphe précédent que, pour les catalyseurs Cu(EC)/FER additionnés de phosphore, un lien semblait exister entre le pourcentage de cuivre réduit à 350 °C et l'activité d'oxydation de NO et NH₃. Au regard des résultats présentés en Figure V-10, il apparaît que cette relation linéaire est aussi valable pour les catalyseurs Cu(EC)/FER co-empoisonnés au sodium et phosphore. Aucune relation ne semble lier le pourcentage de cuivre réduit à 350 °C à l'oxydation de NO pour les catalyseurs Cu(ER)/FER spécifiquement. Une hypothèse pouvant expliquer cette différence de réactivité est la présence initiale de CuO dans les catalyseurs.

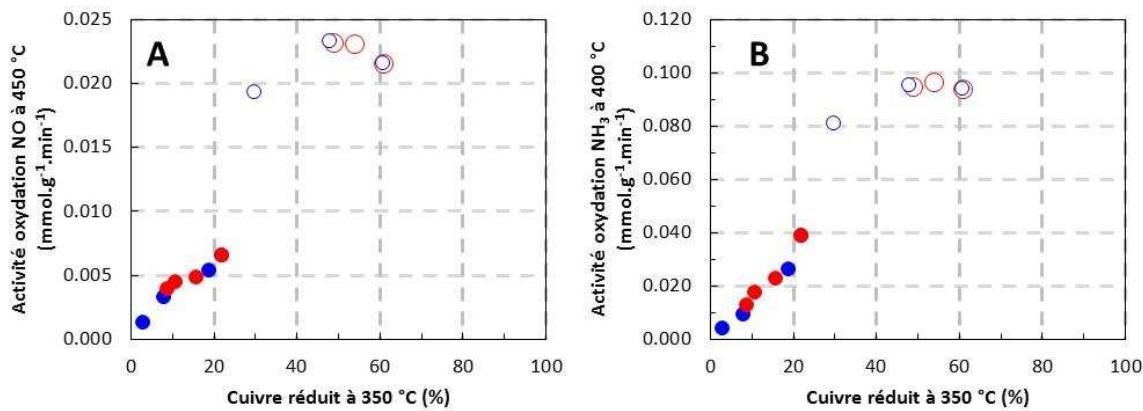


Figure V-10 : Activité d’oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction du pourcentage de cuivre réduit à 350 °C des matériaux pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après co-empoisonnement au sodium et phosphore par voie aqueuse (○,●) ou éthanol (○,●).

Relation avec la capacité d’adsorption de NH₃

Par ailleurs, comme illustré en Figure V-11, l’activité d’oxydation pourrait aussi dépendre de la capacité d’adsorption de l’ammoniac pour les échantillons Cu(EC)/FER (symboles pleins). Cependant, cette tendance n’est pas confirmée avec les catalyseurs Cu(ER)/FER (symboles vides), comme observé pour le sodium ou le phosphore déposés seuls.

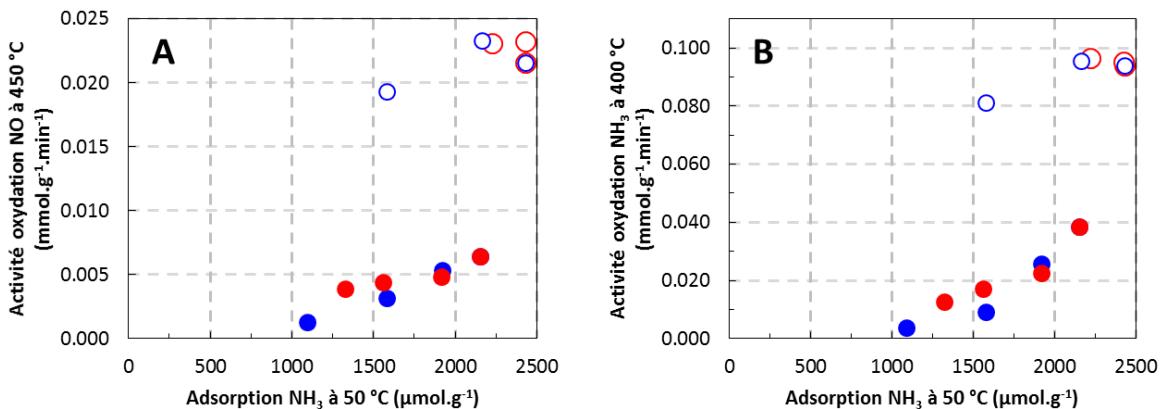


Figure V-11 : Activité d’oxydation de NO à 450 °C (A) et NH₃ à 400 °C (B) en fonction de la capacité d’adsorption de l’ammoniac à 50 °C des matériaux pour Cu(EC)/FER (symbole plein) et Cu(ER)/FER (symbole vide) pour les catalyseurs avant et après co-empoisonnement au sodium et phosphore par voie aqueuse (○,●) ou éthanol (○,●).

Finalement, l’activité d’oxydation du catalyseur Cu(EC)/FER semble essentiellement dépendre de la réductibilité du catalyseur. La potentielle relation avec l’acidité paraît moins probable dans la mesure où elle n’est pas établie après l’empoisonnement au sodium seul. Pour les catalyseurs Cu(ER)/FER, aucun des paramètres étudiés ne semble clairement expliquer les variations d’activité en oxydation.

V.1.c.iv. Bilan

Dans cette partie les réactions d'oxydation de NO ou de NH₃ par l'oxygène ont été examinées et mises en lien avec les différentes caractérisations effectuées. Cependant, aucun paramètre commun aux trois empoisonnements n'a permis d'expliquer les variations des propriétés d'oxydation de NO et de NH₃.

Pour l'empoisonnement au sodium, l'oxydation de NO et NH₃ semble dépendre du pourcentage de CuO présent dans le catalyseur, quelle que soit la teneur en cuivre initialement présente. Il apparaît que l'augmentation de la teneur en CuO jusqu'à 40 % favorise dans un premier temps l'oxydation de NO et NH₃. Pour des pourcentages de CuO supérieurs, la coalescence des particules pourrait expliquer la diminution de l'activité oxydante. Au contraire, pour les empoisonnements au phosphore ou bien au sodium et phosphore, il semble que la réductibilité du cuivre, étudiée en calculant le pourcentage de cuivre réduit à 350 °C, soit le paramètre important afin d'expliquer l'oxydation de NO et NH₃ pour les catalyseurs Cu(EC)/FER. Pour Cu(ER)/FER aucune relation directe entre les caractérisations et la réactivité en oxydation des catalyseurs n'a été mise en évidence.

Par ailleurs, bien que NO et NH₃ ne présentent pas les mêmes caractéristiques acido-basiques, les deux réactions d'oxydation sont sensibles aux mêmes propriétés du catalyseur. En particulier, contrairement à ce qui pouvait être attendu, aucune relation ne semble lier l'adsorption de l'ammoniac aux propriétés d'oxydation de NH₃. Ainsi, seules les propriétés RedOx des catalyseurs sont à prendre en compte pour cette réaction, l'acidité n'a pas d'impact pour l'oxydation de l'ammoniac. Le fait que l'acidité n'ait pas d'impact sur l'oxydation de NO était attendu.

V.2.Relations réduction des NO_x par NH₃ (NH₃-SCR) – propriétés physico-chimiques

La partie V-1 de ce chapitre a permis d'établir certaines relations entre l'activité en oxydation et les propriétés physico-chimiques des différents catalyseurs étudiés. Les paramètres qui ont varié sont la teneur initiale en cuivre, la teneur en sodium et/ou phosphore ajoutée et le solvant utilisé (eau ou éthanol). Cette seconde partie a pour objectif de mettre en relation l'activité catalytique mesurée en NH₃-SCR (présentée dans le chapitre III) avec les différentes caractérisations (présentées dans le chapitre IV). Les propriétés oxydantes des matériaux (oxydation de NO et/ou oxydation de NH₃) sont également mises en relation avec l'activité DéNOx, le cas échéant.

Dans le but de simplifier la présentation des résultats, deux températures d'étude représentatives ont été sélectionnées : 250 °C (basse température) et 500 °C (haute température).

Cette partie se décompose en trois sous-parties mettant en corrélation l'activité catalytique et les caractérisations en fonction de (a) les ajouts de sodium, (b) les ajouts de phosphore et finalement (c) l'effet simultané des deux poisons.

V.2.a. Empoisonnement au sodium

Il a été vu dans les chapitres III et IV précédents que l'ajout du sodium par voie aqueuse ou éthanol entraîne une désactivation différente des catalyseurs. L'ajout de sodium par voie aqueuse conduit à une perte sévère du taux de conversion des NO_x sur toute la gamme de température. Au contraire, l'ajout de sodium par voie éthanol entraîne une baisse de l'activité catalytique seulement aux températures inférieures à 300 °C.

Les différentes caractérisations des catalyseurs modifiés par ajout de sodium déposé par voie aqueuse (Chapitre IV) ont montré la formation d'oxyde de cuivre (DRX, H₂-RTP). Celui-ci a été attribué à un échange entre le cuivre (en position d'échange) et le sodium, favorisant la formation d'oxyde de cuivre extra-réseau. Il a été vu dans les paragraphes précédents que la formation de CuO entraîne également un changement des propriétés d'oxydation des catalyseurs. Ce constat demeure plus marqué pour les matériaux de la famille Cu(EC)/FER. Par ailleurs, les résultats d'adsorption de NO suivis par IRTF ont indiqué un changement de l'environnement du cuivre échangé sous l'effet de

l'ajout de sodium. Enfin, l'ajout de sodium entraîne une baisse de la surface spécifique et de l'adsorption totale de NH₃.

A contrario, le dépôt de Na par voie éthanol n'entraîne pas (ou très peu dans le cas des échantillons de la famille Cu(ER)/FER) de modification du taux de cuivre échangé. Toutefois, on constate une diminution de la surface spécifique et de la capacité d'adsorption de NH₃.

Afin de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre la désactivation catalytique et les différents paramètres étudiés, les activités en NH₃-SCR à 250 °C et 500 °C ont été tracées selon différents paramètres : la capacité d'adsorption de l'ammoniac, le pourcentage de cuivre échangé présent dans les catalyseurs, ainsi que l'activité d'oxydation des catalyseurs.

Relation entre l'activité en NH₃-SCR/activité en oxydation de NO

L'activité en NH₃-SCR à 250 et 500 °C a été tracée Figure V-12 en fonction de l'activité en oxydation de NO pour les différents catalyseurs étudiés. Avec l'échantillon Cu(2,8%)/FER (●, ▲), aucune relation directe entre les propriétés d'oxydation du catalyseur et l'activité SCR à 250 °C et 500 °C ne peut être observée. Pour Cu(6,1%)/FER (○, △), une relation semble exister entre l'activité SCR à 250 °C (en standard et en fast-SCR) et l'activité d'oxydation de NO, mais ce n'est plus le cas lorsque que l'activité SCR est considérée à 500 °C.

En conclusion, l'activité SCR basse température semble dans un premier temps pouvoir être corrélée aux capacités d'oxydation des matériaux de la famille Cu(ER)/FER. Ce résultat pouvait être attendu en condition de Standard-SCR où l'oxydation de NO en NO₂ peut être une étape limitante à l'activité DéNOx, mais apparaît plus surprenante en condition de Fast-SCR. Cependant, une fonction RedOx reste nécessaire pour la réaction de fast-SCR.

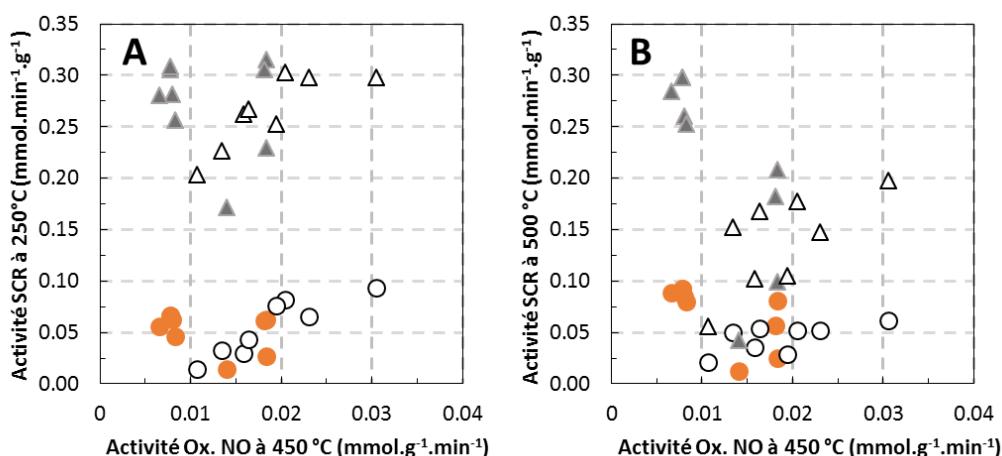


Figure V-12 : Effet de la capacité d'oxydation de NO de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique en standard (○) et en fast-SCR (△) à 250 °C (A) et 500 °C (B) avant et après empoisonnement au sodium.

Relation activité en NH₃-SCR / capacité d'adsorption de NH₃

Un autre paramètre important pour l'activité des catalyseurs en NH₃-SCR est l'acidité des matériaux [3], [4]. L'activité catalytique à 250 et 500 °C est donc tracée Figure V-13 en fonction de la capacité d'adsorption de l'ammoniac, mesurée à 50 °C.

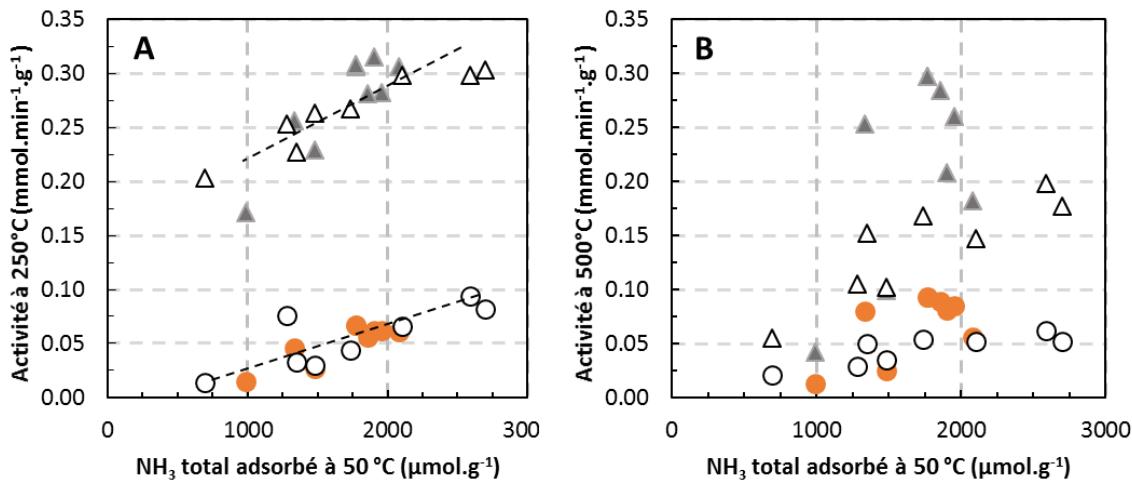


Figure V-13 : Effet de la capacité d'adsorption de NH₃ de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique en standard (○) et en fast-SCR (△) à 250 °C (A) et 500 °C (B).

L'activité catalytique à 250 °C semble liée de façon linéaire à la capacité d'adsorption de l'ammoniac, pour les deux familles de catalyseurs Cu(EC)/FER ou Cu(ER)/FER, en standard comme en fast-SCR. Au contraire, à 500 °C, aucune tendance nette n'est observée. Ce résultat semble cohérent avec le fait qu'à 500 °C, l'adsorption de l'ammoniac est nulle. En effet, aucune adsorption de NH₃ n'est détectée en adsorption d'ammoniac suivie par infra-rouge à 450 °C (annexe 4.c, Figure 24 et 25). L'activité catalytique à haute température doit donc dépendre d'un autre paramètre.

Relation activité en NH₃-SCR / proportion de cuivre échangé

Le dernier paramètre étudié ici est l'influence du pourcentage de cuivre échangé sur l'activité catalytique à 250 °C et 500 °C (Figure V-14).

A 250 °C, l'activité en réduction des NO_x augmente avec le pourcentage de cuivre échangé pour Cu(EC)/FER (●, ▲), jusqu'à une teneur d'environ 50 %. Au-delà de 50 % de cuivre échangé, l'activité catalytique atteint un plateau pour Cu(EC)/FER. Au contraire, pour Cu(ER)/FER (○, △), aucune relation ne semble pouvoir lier l'activité SCR au pourcentage de cuivre échangé.

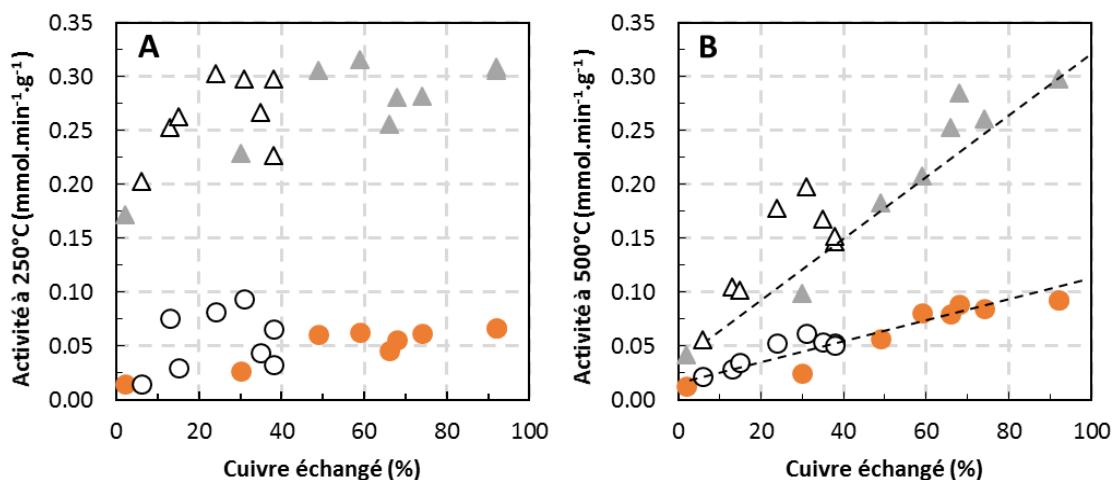


Figure V-14 : Effet de la teneur en cuivre échangé de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l’activité catalytique en standard (○) et en fast-SCR (△) à 250 °C (A) et 500 °C (B).

Pour l’activité à 500 °C, une relation linéaire est observée entre l’activité catalytique et le pourcentage de cuivre échangé, particulièrement en standard-SCR. Ainsi, la perte d’activité catalytique à haute température n’a été observée que pour les catalyseurs montrant la formation d’oxyde de cuivre, et donc la perte de cuivre échangé, qui est observée essentiellement lors de l’empoisonnement au sodium par voie aqueuse. De plus, lors des tests de SCR, l’oxydation de l’ammoniac reste totale à 500 °C après les ajouts de sodium. On peut donc conclure que la formation de l’oxyde de cuivre favorise l’oxydation de NH₃ par O₂ au détriment de la réduction des NO_x.

Bilan

L’ajout du sodium a été réalisé sur des catalyseurs Cu/FER contenant majoritairement du cuivre échangé Cu(EC)/FER ou présentant initialement du cuivre échangé et du CuO Cu(ER)/FER. A basse température (< 300 °C), une désactivation est systématiquement observée, quelles que soient les conditions de réactions (standard et fast-SCR), le mode de dépôt de Na (empoisonnement dans l’eau et dans l’éthanol), ou la nature des catalyseurs considérés (Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER). Cette désactivation semble majoritairement liée à la diminution de la capacité d’adsorption de l’ammoniac qui a été observée pour l’ensemble des matériaux étudiés (Figure V-13-A).

La baisse d’activité à haute température (> 450 °C), en standard comme en fast-SCR, a été observée essentiellement après ajout du sodium par imprégnation dans l’eau. Cette baisse d’activité à haute température apparaît liée au pourcentage de cuivre échangé (Figure V-14-B), ce dernier diminuant au profit de l’oxyde de cuivre lors de l’ajout du sodium par voie aqueuse. Ces changements ont été attribués à un échange entre de cuivre échangé et le sodium. Au contraire, après imprégnation du

sodium dans l'éthanol, la formation supplémentaire d'oxyde de cuivre n'est pas observée et l'activité en NH₃-SCR à haute température est stable.

V.2.b. Empoisonnement au phosphore

Il a été vu dans les deux chapitres précédents que l'imprégnation de phosphore entraîne des désactivations similaires sur les deux familles de catalyseurs Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER, que l'empoisonnement ait été effectué par voie aqueuse ou voie alcoolique. À teneur en phosphore équivalente, la désactivation en NH₃-SCR est toutefois moins marquée lorsque le phosphore est ajouté dans l'éthanol. Par ailleurs, l'activité des échantillons Cu(ER)/FER en oxydation de NO ou NH₃ passe par un maximum après l'ajout des différentes teneurs en phosphore, alors qu'elle diminue pour les catalyseurs Cu(EC)/FER, quelle que soit la voie d'empoisonnement (aqueuse ou éthanol).

En outre, les propriétés physico-chimiques des échantillons Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER sont affectées différemment. Par exemple, la capacité d'adsorption de l'ammoniac diminue plus fortement pour les catalyseurs de la série Cu(EC)/FER avec une perte relative de 35 % alors que la capacité d'adsorption de l'ammoniac ne diminue pas pour les catalyseurs Cu(ER)/FER.

Enfin, notons que pour les matériaux Cu(EC)/FER, peu de variations de l'activité catalytique sont observables à 500 °C. L'étude de la désactivation catalytique va donc être plus particulièrement étudiée à 250 °C.

Relation activité en NH₃-SCR / propriétés d'oxydation de NH₃ et de NO.

Dans un premier temps, l'activité catalytique à 250 °C est mise en parallèle avec les propriétés d'oxydation de NO et NH₃ sur la Figure V-15.

Pour les catalyseurs Cu(EC)/FER (●, ▲), les activités en oxydation de NH₃ et de NO sont faibles et ne dépassent pas respectivement 0,045 mmol.min⁻¹.g⁻¹ et 0,010 mmol.min⁻¹.g⁻¹. Cependant, l'activité en NH₃-SCR de ces échantillons semble être liée linéairement à l'activité en oxydation.

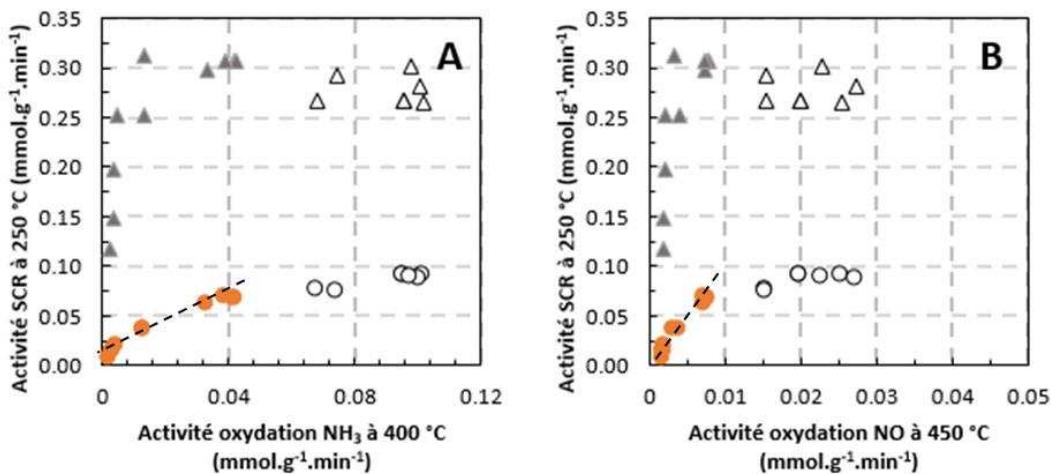


Figure V-15 : Effet de la teneur en cuivre de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique à 250 °C et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction de l'activité d'oxydation de NH₃ (A) ou de NO (B) pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore.

Concernant les catalyseurs issus de la famille Cu(ER)/FER (○, △), les activités en oxydation de NH₃ et de NO sont supérieures (jusqu'à environ à 0,11 mmol.min⁻¹.g⁻¹ et 0,03 mmol.min⁻¹.g⁻¹, respectivement), probablement grâce à la présence initiale de cuivre extra-réseau (CuO). Pour ces échantillons, l'activité en NH₃-SCR atteint un plateau, qui correspond à une conversion des NO_x comprise entre 70 et 90 % de conversion (pour 100 % de conversion l'activité est de 0,10 mmol.min⁻¹.g⁻¹ en standard-SCR et de 0,34 mmol.min⁻¹.g⁻¹ en fast-SCR, les masses de catalyseurs mises en jeu étant différentes). A cette température de 250 °C, la conversion des NO_x en NH₃-SCR est élevée et varie très peu, et aucune désactivation n'est observée après ajout de phosphore. La prise en compte de l'activité SCR à la plus basse température testée en NH₃-SCR (200 °C) ne permet pas de vérifier cette tendance pour les catalyseurs Cu(ER)/FER (annexe 4.d, Figure 26) car la baisse de conversion des NO_x est au maximum de 6 points de conversion en standard comme en fast-SCR (contre 16 points de conversion à 250 °C).

En conclusion, l'activité catalytique à basse température (250 °C) des matériaux Cu(EC)/FER semble être liée aux propriétés d'oxydation des matériaux. La conversion des NO_x variant très peu à 200 comme 250 °C pour les échantillons Cu(ER)/FER, cette relation ne peut donc pas être vérifiée.

Relation activité en NH₃-SCR / réductibilité du cuivre

Il a été vu dans la partie précédente (V.1.c.ii) qu'une relation linéaire semblait lier l'activité en oxydation de NO (ou NH₃) au pourcentage de cuivre réduit à 350 °C pour les échantillons Cu(EC)/FER (Figure V-9). L'activité catalytique en NH₃-SCR a donc également été tracée Figure V-16 en fonction de ce paramètre. A nouveau, on observe une relation linéaire entre l'activité SCR et le pourcentage

de réduction du cuivre à 350 °C des catalyseurs Cu(EC)/FER (●, ▲). Ce résultat confirme que l'activité catalytique à basse température pour la réduction des NO_x fait intervenir les propriétés d'oxydation des catalyseurs.

Pour les catalyseurs issus de la famille Cu(ER)/FER, la conversion des NO_x en NH₃-SCR est trop proche de 100 % pour pouvoir extraire une tendance à 250 °C, et avec un écart de conversion maximal observé de 16 points de conversion. De même, à 200 °C, aucune tendance nette ne se dégage (annexe 4.d, Figure 27).

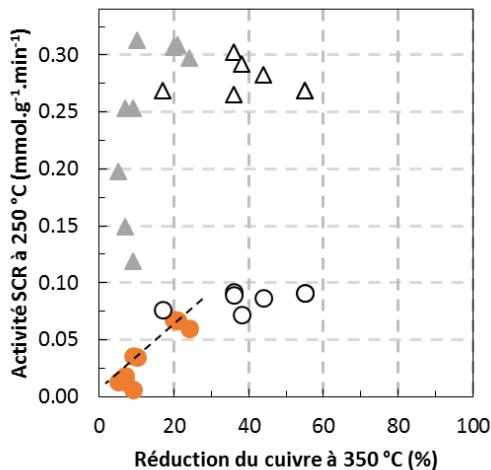


Figure V-16 : Effet de la teneur en cuivre de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique à 250 °C et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction du pourcentage de cuivre réduit à 350 °C pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore.

Relation activité en NH₃-SCR / capacité d'adsorption de NH₃

L'acidité des catalyseurs Cu/FER, déterminée par adsorption de NH₃, est également un paramètre pouvant impacter l'activité DéNOx. L'activité catalytique à 250 °C est donc ensuite tracée Figure V-17 en fonction de la capacité totale d'adsorption de l'ammoniac à 50 °C.

On constate que l'activité catalytique en standard comme en fast-SCR peut aussi être reliée de façon linéaire avec l'adsorption totale de NH₃ à 50 °C, comme observé précédemment pour les catalyseurs empoisonnés au sodium. Cependant, des conclusions différentes ont été avancées dans le Chapitre IV pour expliquer la perte d'adsorption de NH₃ après ajout de Na ou de P. En effet, pour les matériaux sodés, la perte d'adsorption de NH₃ est clairement reliée à un empoisonnement des sites acides (Brønsted et Lewis). Après dépôt de phosphore, il semblerait que la perte d'adsorption de NH₃ soit plutôt liée à une interaction Cu-P.

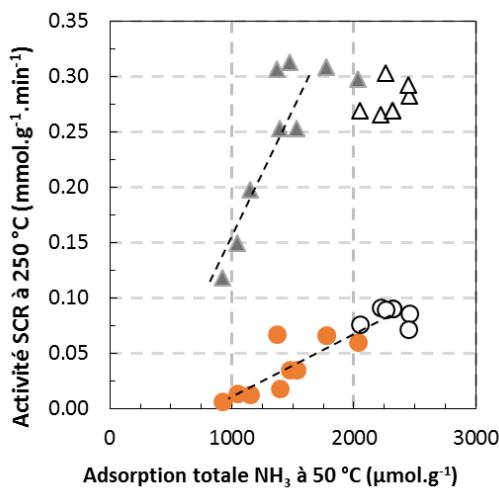


Figure V-17 : Effet de la teneur en cuivre de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique à 250 °C et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) en fonction de la capacité d'adsorption de NH₃ à 50 °C pour les catalyseurs avant et après empoisonnement au phosphore.

Relation NH₃-SCR haute température (500 °C) / activité en oxydation de NH₃

A haute température (> 400 °C), seule l'activité en NH₃-SCR des matériaux Cu(ER)/FER varie après ajout de phosphore. La conversion des NO_x passe par un minimum pour une teneur en phosphore déposée d'environ 450 μmol.g⁻¹. Pour des teneurs supérieures, l'activité DéNOx augmente. A contrario, il a été observé que les propriétés d'oxydation de NH₃ passent par un minium avec l'ajout de phosphore pour ces catalyseurs (Chapitre V.1). L'activité catalytique en standard et fast-SCR à 500 °C a donc été tracée Figure V-18 en fonction des propriétés d'oxydation de l'ammoniac des catalyseurs contenant 7,4% de cuivre (Cu(ER)/FER).

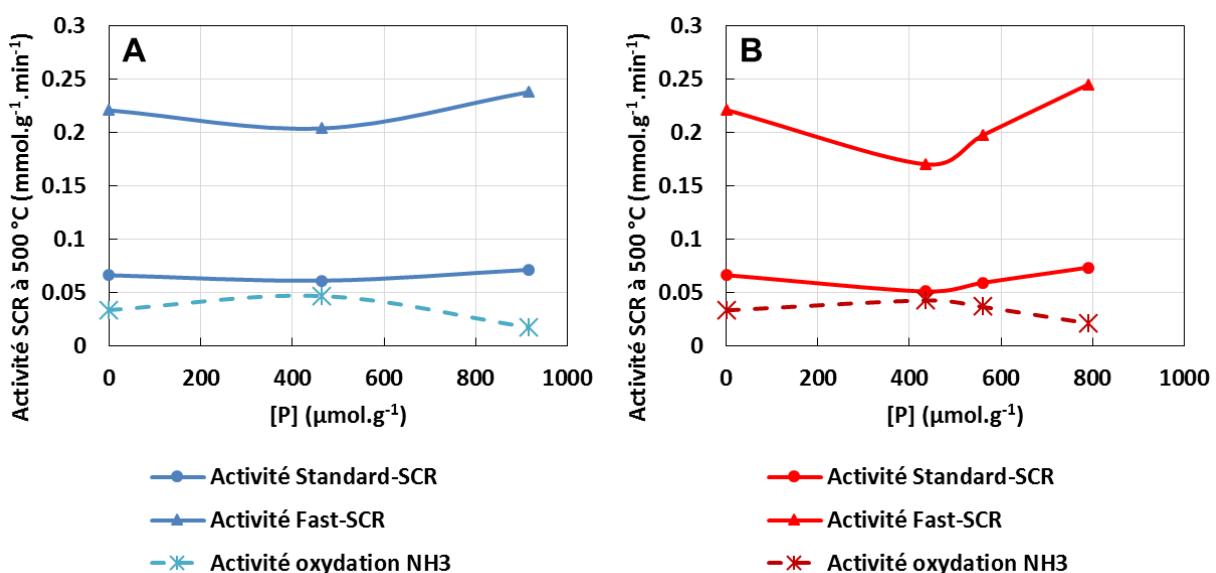


Figure V-18 : Relation entre l'activité catalytique à 500 °C en standard et en fast-SCR et l'activité d'oxydation de l'ammoniac à 350 °C pour l'empoisonnement du phosphore par voie aqueuse (A) et organique (B)

On constate, après l'ajout du phosphore dans l'eau comme dans l'éthanol, des évolutions opposées entre l'activité DéNOx et l'activité en oxydation de l'ammoniac. Cette tendance est plus marquée lors de l'ajout de phosphore dans l'éthanol (Figure V-18-B). Il a aussi été observé par Xie *et al.* [5] que la baisse de l'oxydation de l'ammoniac après ajout de phosphore semble mener à une meilleure activité catalytique à 500 °C. Il est en effet logique que la diminution de l'oxydation de l'ammoniac puisse favoriser la réaction de NH₃-SCR, car l'oxydation de l'ammoniac consomme le réducteur.

Bilan

L'empoisonnement au phosphore des catalyseurs contenant initialement essentiellement du cuivre échangé (teneur en cuivre : 2,8 %) conduit à la diminution des propriétés d'oxydation de l'ammoniac et du monoxyde d'azote, avec un impact moins prononcé après empoisonnement par voie éthanol. Ces résultats concordent avec le fait que la baisse d'activité en NH₃-SCR est moins marquée pour l'empoisonnement dans l'éthanol (chapitre III.2.a). Une baisse des propriétés d'oxydation de l'ammoniac avait aussi été observée par S.Shawn *et al.* [6] sur un catalyseur de type Fe(1,0%)/BEA. Différentes hypothèses avaient été énoncées afin d'expliquer cette désactivation : perte du fer sous la forme Fe-O-Fe qui est actif pour l'oxydation de l'ammoniac [7] ou le remplacement des groupements hydroxyles par des groupements methaphosphates.

La désactivation à basse température semble liée au fait que l'on diminue à la fois l'adsorption de l'ammoniac et les propriétés RedOx, qui sont les deux paramètres importants de la catalyse bi fonctionnelle.

V.2.c. Empoisonnement au sodium et phosphore

Dans les deux sous-parties précédentes, les effets des différents paramètres étudiés (capacité d'adsorption de NH₃, pourcentage de cuivre échangé, activité en oxydation de NO et NH₃) ont été comparés aux évolutions de l'activité catalytique observées en NH₃-SCR. L'effet simultané du dépôt des deux poisons va être ici présenté.

Pour rappel, pour les catalyseurs contenant du sodium et du phosphore, il a été vu dans le chapitre III que l'ajout des minéraux engendre principalement une baisse d'activité catalytique aux températures inférieures ou égales à 250 °C. Pour les catalyseurs présentant majoritairement du cuivre échangé (Cu(EC)/FER), l'activité catalytique en NH₃-SCR des catalyseurs imprégnés par voie aqueuse est alors intermédiaire entre celles obtenues après ajouts de sodium ou de phosphore. Par voie éthanol, la baisse d'activité catalytique des catalyseurs est similaire à celle des catalyseurs ne contenant que du phosphore. Pour les catalyseurs de la famille Cu(ER)/FER, aux basses températures (< 300 °C), peu de désactivation catalytique est constatée, ce qui est similaire à ce qui avait été

observé pour les catalyseurs contenant seulement du phosphore. A haute température, quel que soit le catalyseur et le mode d'imprégnation des dopants, la conversion des NO_x reste stable avec un écart maximal de 10 points de conversion, de façon similaire à ce qui a été observé pour les catalyseurs contenant du phosphore. L'étude du lien entre les variations des propriétés physico-chimiques des catalyseurs et la baisse d'activité catalytique en $\text{NH}_3\text{-SCR}$ sera donc présentée seulement à 250 °C.

Relation activité en $\text{NH}_3\text{-SCR}$ / propriétés d'oxydation de NH_3 et de NO

L'activité catalytique en SCR a tout d'abord été tracée en fonction de l'activité en oxydation de NO et de NH_3 (Figure V-19). Pour les échantillons Cu(EC)/FER (●, ▲), une relation linéaire peut être observée entre ces deux paramètres, que l'activité en SCR soit mesurée en condition de standard-SCR ou fast-SCR. Pour les catalyseurs présentant initialement une proportion importante de cuivre CuO (Cu(ER)/FER, ○, △), peu de changements d'activité catalytique et d'activité en oxydation ont été observés après le dépôt simultané de Na et P. Rappelons ici que les matériaux Cu(ER)/FER présentent des taux de réduction des NO_x proches de 100 % pour les deux conditions de réactions étudiées (standard et fast-SCR), avec au maximum un écart de 28 points de conversion ; ce qui rend délicat le dégagement de tendances corrélables. A 200 °C, l'écart de conversion maximal mesuré en encore plus faible : 16 points de conversion et aucune tendance ne se dessine (annexe 4.d, Figure 28).

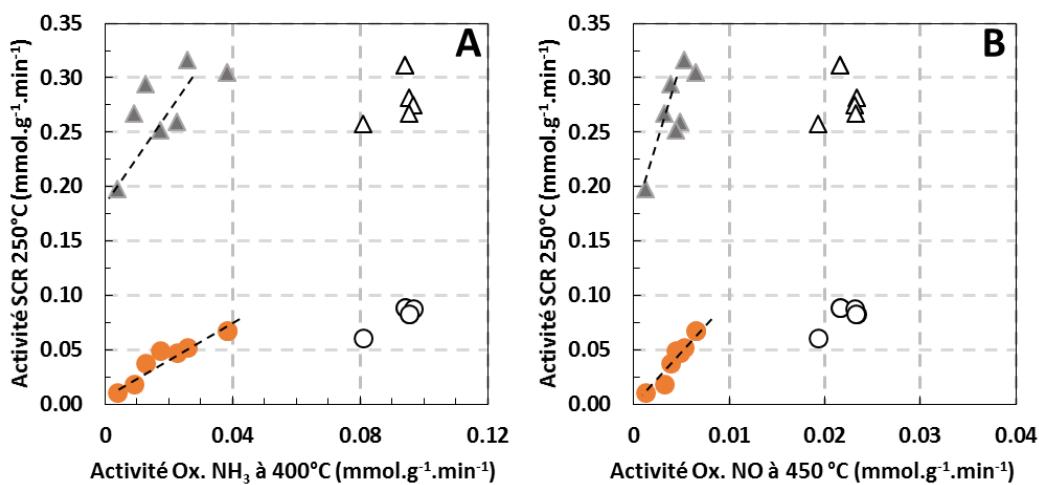


Figure V-19 : Effet de la teneur en cuivre de Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △) sur l'activité catalytique à 250 °C et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction de l'activité d'oxydation de NH_3 à 400 °C (A) ou de NO à 450 °C (B) lors de l'empoisonnement au sodium et phosphore.

Relation activité en SCR / capacité d'adsorption de NH₃ et pourcentage de cuivre échangé

Dans un second temps, l'activité SCR à 250 °C est présentée en fonction de la capacité d'adsorption de l'ammoniac (Figure V-20-A), ou du pourcentage de cuivre échangé présent dans la zéolithe (Figure V-20-B).

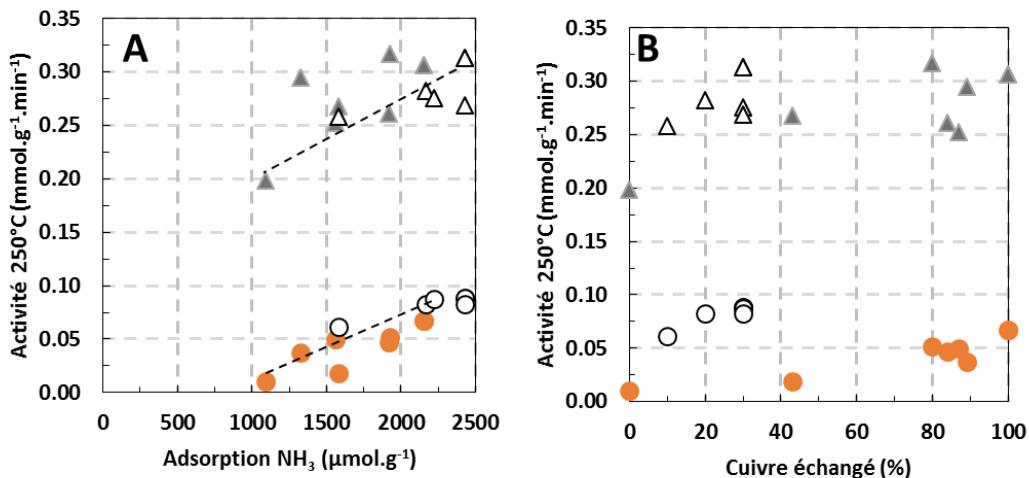


Figure V-20 : Influence de la capacité d'adsorption de NH₃ (A) et influence de la teneur en cuivre échangé (B) sur l'activité catalytique à 250 °C en standard-SCR (○) et fast-SCR (△) selon la teneur en cuivre Cu(EC)/FER (●, ▲) et Cu(ER)/FER (○, △).

Une relation linéaire entre l'activité catalytique à 250 °C et l'adsorption de l'ammoniac à 50 °C est constatée pour l'ensemble des catalyseurs étudiés, aussi bien Cu(EC)/FER que Cu(ER)/FER. Cette tendance a déjà été mise en avant lors de l'empoisonnement au sodium ou au phosphore déposés séparément. Au contraire, aucune relation ne semble lier l'activité catalytique au pourcentage de cuivre échangé présent dans la zéolithe pour les échantillons co-empoisonnés.

Bilan

Comme pour la désactivation par le phosphore, la désactivation liée au co-ajout de sodium et phosphore semble résulter de la baisse de la capacité d'adsorption de l'ammoniac et à la baisse de la réductibilité des matériaux, en lien avec une interaction entre le cuivre et le phosphore. Ces deux paramètres interviennent logiquement dans le mécanisme de SCR qui fait intervenir un processus bi-fonctionnel.

V.3. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence différentes corrélations entre l'activité catalytique en NH₃-SCR et les différentes caractérisations réalisées.

Les réactions de NH₃-SCR mettent en œuvre, d'une part l'oxydation d'une partie de NO en NO₂, et d'autre part l'activation de NH₃. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence un lien direct pour tous les empoisonnements entre l'oxydation de NO et NH₃ et l'activité en NH₃-SCR. En effet, pour les catalyseurs empoisonnés au phosphore seul ou co-empoisonnés au sodium et phosphore, l'activité SCR à 250 °C semble dépendre des propriétés RedOx, comme illustré en Figure V-21. Cependant, aucune relation évidente entre l'activité en oxydation de NO et l'activité SCR ne peut être mise en évidence pour les catalyseurs empoisonnés au sodium.

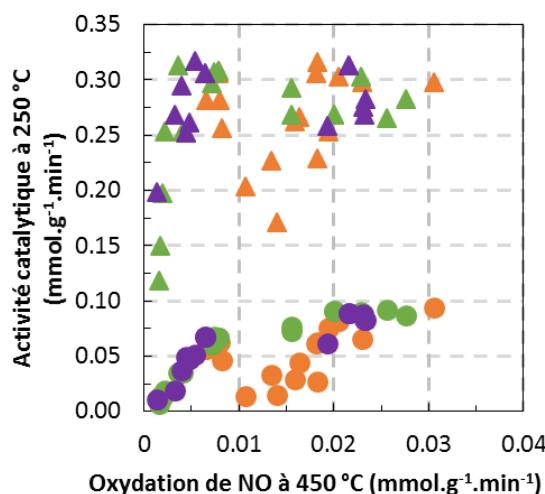


Figure V-21 : Activité catalytique à 250 °C en fonction de l'oxydation de NO en standard (○) et fast-SCR (△) selon le poison (sodium, phosphore, sodium + phosphore).

Une mise en relation des différentes caractérisations a donc été nécessaire pour chaque type d'empoisonnement afin d'expliquer les désactivations observées.

- Empoisonnement au sodium

L'ajout du sodium entraîne une modification des propriétés physico-chimiques et de la conversion des NO_x différente selon que le sodium ait été imprégné dans l'eau ou dans l'éthanol. L'ajout de sodium par voie aqueuse conduit à une perte sévère du taux de conversion des NO_x sur toute la gamme de température. Par exemple, la conversion des NO_x de l'échantillon Cu(2,8%)/FER à 250 °C, passe de 90 % à 14 % pour une teneur en sodium de 830 µmol.g⁻¹, et le chute de 79 points de conversion à 500 °C. Au contraire, l'ajout de sodium par voie éthanol entraîne une baisse de l'activité catalytique seulement aux températures inférieures à 300 °C. Une schématisation de l'impact du sodium sur les catalyseurs est présentée Figure V-22.

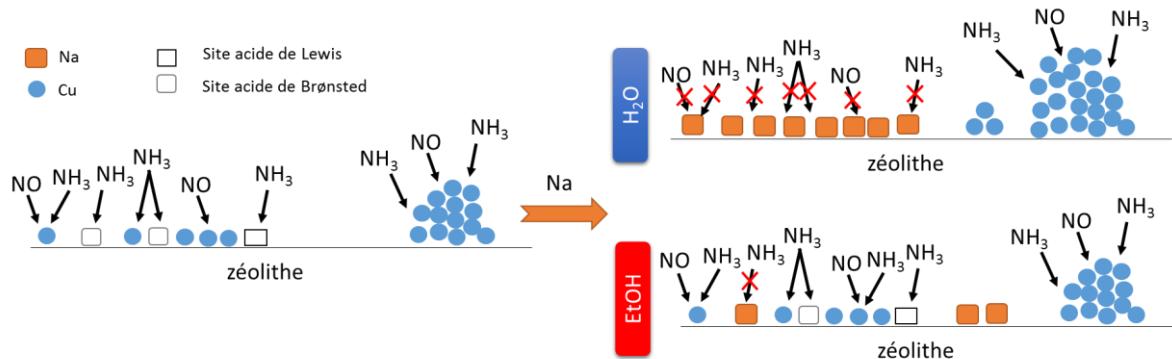


Figure V-22 : Schématisation de l'empoisonnement au sodium imprégné dans l'eau ou dans l'éthanol.

Cette représentation de l'empoisonnement des catalyseurs au sodium illustre les différences entre l'imprégnation du sodium dans l'eau et l'éthanol. Après empoisonnement par voie aqueuse, le sodium remplace plus ou moins partiellement le cuivre dans les positions d'échange (sites acides de Brønsted), ce qui entraîne la formation et la croissance de particules d'oxyde de cuivre. Pour les hautes teneurs en sodium, les sites actifs de la réaction de $\text{NH}_3\text{-SCR}$ sont donc majoritairement les particules de CuO . Or, à haute température ($> 400^\circ\text{C}$), les particules d'oxyde de cuivre favorisent l'oxydation de l'ammoniac au détriment de la SCR, ce qui entraîne une chute de la conversion des NO_x . Par ailleurs, l'adsorption de l'ammoniac diminue, d'une part car les sites de Brønsted sont empoisonnés au sodium, et d'autre part car le nombre de site de cuivre accessible diminue. Cette diminution de l'adsorption de NH_3 entraîne la désactivation de l'activité SCR à basse température.

Lorsque le sodium a été imprégné dans l'éthanol, le cuivre n'est pas, ou très peu, touché : le pourcentage de cuivre échangé reste constant. Cependant l'acidité de la zéolithe est touchée, ce qui provoque une diminution de l'adsorption de l'ammoniac et donc l'activité catalytique à basse température.

Cette étude a donc montré une forte influence du solvant d'imprégnation utilisé. Il est alors légitime de s'interroger sur la représentativité de ces méthodes d'ajout des minéraux par rapport à un empoisonnement en phase gaz. Peu d'études académiques ont mis en œuvre un empoisonnement en phase gaz. Cependant, il est possible de comparer les résultats obtenus lors de cette thèse aux résultats de S.Shan et al. [8]. Dans leur étude, une zéolithe Fe-BEA a été exposée à 350°C durant différentes durées (14, 24 et 48 heures) à des vapeurs de nitrate de potassium. Bien que l'impact du potassium n'ait pas été évalué dans cette thèse, il est de la famille des alcalins que le sodium. Dans l'étude de Shawn et al., une diminution de l'adsorption de l'ammoniac est aussi constatée (Cf. Chapitre I.4.e.ii). Par ailleurs, il a été observé une perte des groupements « fer » monomériques et dimériques au profit de clusters de fer Fe_xO_y ainsi qu'une augmentation de l'oxydation de NO en NO_2 . La conversion des NO_x diminue sur toute la gamme de température. Cependant, les chutes de

conversions sont plus faibles (au maximum 15 points de conversion) que celles vue dans ce travail de thèse. A la lumière des différents résultats, et en particulier la formation de clusters de fer, l'imprégnation par voie aqueuse semble donner les résultats les plus proches de ceux obtenus après un empoisonnement en phase gaz par le sodium.

- Empoisonnement au phosphore

Après empoisonnement au phosphore, la désactivation des catalyseurs est sensiblement identique que le phosphore ait été imprégné dans l'eau ou dans l'éthanol. Cependant, les catalyseurs contenant du CuO voient leur activité catalytique moins impactée que celle des catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé. Par exemple, après un ajout d'environ $750 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ($2,25\%\text{wt}$) de phosphore imprégné dans l'eau sur un catalyseur contenant majoritairement du cuivre échangé (Cu(2,8%)/FER), la conversion des NO_x à 250 °C en standard-SCR chute de 55 points de conversion. Pour les catalyseurs Cu(7,4%)/FER, la conversion des NO_x reste stable jusqu'à une teneur en phosphore égale à environ $600 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (soit environ 2 %_{wt}). Une proposition de schématisation de l'empoisonnement au phosphore est présentée Figure V-23.

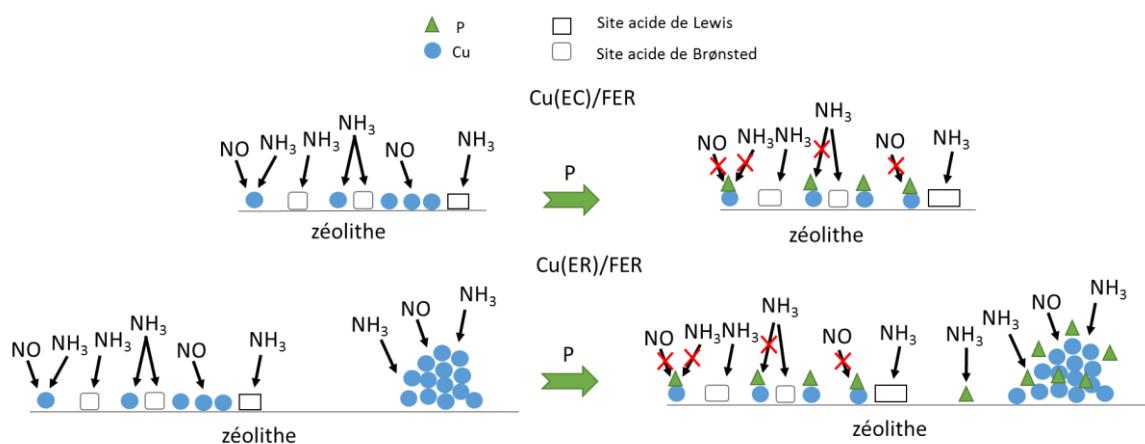


Figure V-23 : Schématisation de l'empoisonnement au phosphore sur les catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé (Cu(EC)/FER) et sur les catalyseurs contenant majoritairement du CuO (Cu(ER)/FER).

Comme illustré sur le schéma, le phosphore entre en interaction avec le cuivre échangé et l'oxyde de cuivre. L'interaction cuivre échangé-phosphore entraîne une diminution de l'adsorption de NO et NH₃, ainsi qu'une augmentation de la température de réduction du cuivre échangé. La résultante de ces différents paramètres est une diminution de la conversion des NO_x. Pour les catalyseurs contenant du CuO, l'adsorption de NH₃ n'apparaît pas affectée sur le catalyseur Cu(7,4%)/FER, ce qui semble être due à la présence de CuO dans les catalyseurs. Le fait que l'adsorption soit maintenue permet le maintien de l'activité catalytique pour des teneurs plus élevées en phosphore.

On remarque que pour les deux solvants d'imprégnation du phosphore des mécanismes de désactivation similaires. Il est par ailleurs possible de comparer les résultats obtenus aux résultats

obtenus lors d'empoisonnements phase gaz. Les études de S.Shan *et al.* [6] et de S.Andonova *et al.* [9] ont été réalisées en exposant des zéolithes échangées au fer ou au cuivre à des vapeurs d'acide phosphorique. Les résultats obtenus ont montré une diminution de l'oxydation de NO et NH₃, et une baisse d'activité principalement à basse température. Par ailleurs, les auteurs supposent la présence d'une interaction entre le phosphore et le cuivre, avec le remplacement des groupements hydroxyles du cuivre par des groupements métaphosphate PO₃⁻ (Cf. Chapitre I.4.e.i). Les mécanismes de désactivation observés apparaissent donc similaires à ceux observés lors de ce travail de thèse.

- Empoisonnement au sodium et phosphore

Il a été vu dans les chapitres précédents que les deux minéraux sodium et phosphore participent de manière différentes à la désactivation des catalyseurs. L'impact de la co-imprégnation des deux minéraux dépend à la fois du solvant d'imprégnation et de la nature initiale du catalyseur. Ainsi, la désactivation est plus marquée lorsque les ajouts ont été effectués dans l'eau. Par exemple, pour Cu(2,5%)/FER, la conversion des NO_x en standard-SCR chute d'environ 48 points après imprégnation de 520 µmol.g⁻¹ de minéraux imprégnés par voie aqueuse, contre 17 points lorsque les minéraux ont été imprégnés dans l'éthanol. Pour les températures supérieures à 400 °C, la conversion des NO_x chute pour des teneurs en minéraux supérieures à 520 µmol.g⁻¹ lorsqu'ils sont imprégnés par voie aqueuse, alors que la conversion des NO_x reste stable jusqu'à 895 µmol.g⁻¹ lorsque les minéraux sont imprégnés dans l'éthanol. La Figure V-24 présente une schématisation de l'empoisonnement au sodium et au phosphore co-imprégnés dans l'eau ou dans l'éthanol.

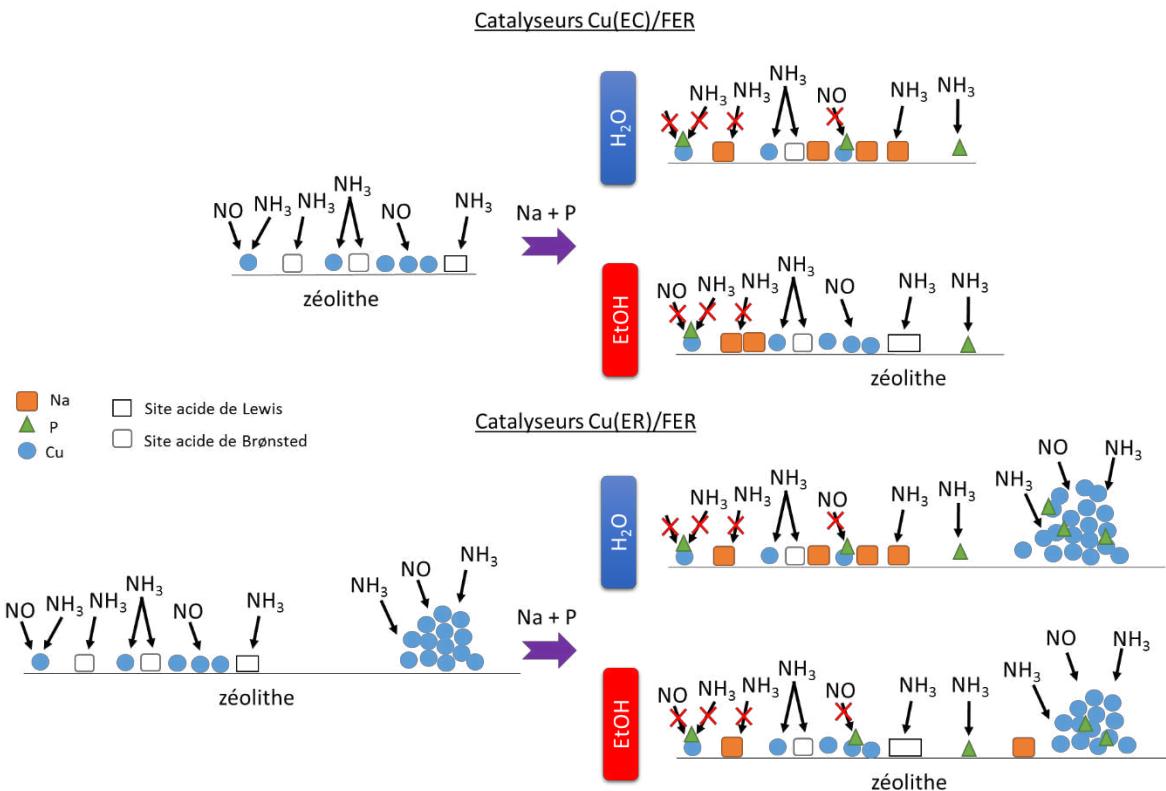


Figure V-24 : Schématisation de l'empoisonnement au sodium et phosphore imprégnés dans l'eau ou dans l'éthanol sur les catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé (Cu(EC)/FER) et sur les catalyseurs contenant majoritairement du CuO (Cu(ER)/FER).

Catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé :

Après la co-imprégnation de Na et P par voie aqueuse, le sodium remplace (partiellement) le cuivre dans les positions d'échange. Parallèlement, la présence de phosphore engendre des interactions Cu-P, avec la formation d'espèces de type $(\text{Cu})_x(\text{PO}_4)_y$. Ces espèces n'ont pas la même réactivité que CuO vis-à-vis des réactions d'oxydation car l'activité en oxydation de NO ou NH₃ n'est pas augmentée. Après imprégnation de Na et P dans l'éthanol, le pourcentage de cuivre échangé n'est pas touché, contrairement à l'imprégnation par voie aqueuse.

Après l'empoisonnement dans l'éthanol, le phosphore est aussi en interaction avec le cuivre (échangé ou CuO). Pour les deux voies d'empoisonnement, l'interaction du phosphore avec le cuivre échangé et les espèces $(\text{Cu})_x(\text{PO}_4)_y$ entraîne une augmentation de la température de réduction du cuivre. D'autre part, la diminution de l'adsorption de l'ammoniac est attribuable à deux paramètres : l'empoisonnement des sites acides de Brønsted lors de l'empoisonnement par voie aqueuse, et l'interaction cuivre-phosphore sur le cuivre échangé pour les deux voies d'empoisonnement. Ces

différents paramètres entraînent une diminution de la conversion des NO_x des catalyseurs contenant majoritairement du cuivre échangé.

Catalyseurs contenant majoritairement du CuO :

Pour ces catalyseurs, le cuivre échangé présent dans ces catalyseurs est touché de façon similaire aux catalyseurs contenant initialement majoritairement du cuivre échangé. Cependant, la réactivité de ces catalyseurs chargés en cuivre est différente. Pour ces catalyseurs, le phosphore entre en interaction avec le CuO. On peut donc supposer que, malgré la présence du phosphore sur le cuivre extra-réseau, l'adsorption et la réactivité NO et NH₃ est toujours possible sur l'oxyde de cuivre car l'adsorption de NH₃ n'apparaît pas affectée. Il y a donc un maintien de l'activité catalytique pour des teneurs plus élevées en sodium et phosphore.

Finalement, un paramètre commun à tous les empoisonnements a donc été mis en évidence afin d'expliquer la perte de conversion des NO_x à basse température : la chute de l'adsorption de NH₃ (Figure V-25).

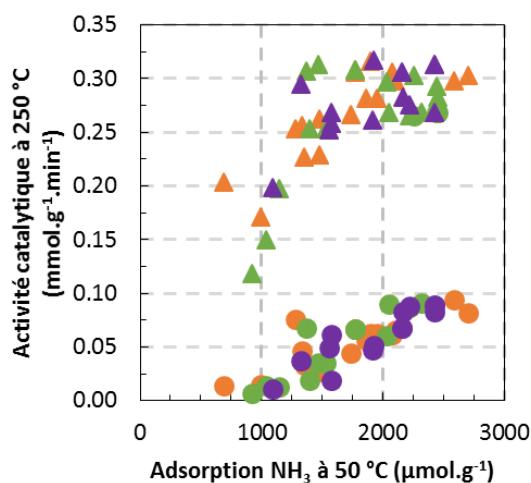


Figure V-25 : Activité catalytique à 250 °C en standard (○) et fast-SCR (△) en fonction de l'adsorption de NH₃ à 50 °C selon le poison (sodium, phosphore, sodium + phosphore).

Ce paramètre est en effet important car l'adsorption et l'activation l'ammoniac sont des étapes primordiales dans le mécanisme de NH₃-SCR. On peut cependant noter que c'est la quantité de site qui semble le plus important pour la réaction, et non le type de site. En effet, il a été vu dans le chapitre IV.3.b que lors de l'empoisonnement au sodium l'acidité de la zéolithe semble touchée préférentiellement, alors que pour l'empoisonnement au phosphore la baisse d'adsorption d'ammoniac semble provenir d'une adsorption plus faible de l'ammoniac par le cuivre.

De nombreux techniques de caractérisation pourraient encore être mises en œuvre afin d'analyser plus finement la désactivation des catalyseurs. Afin d'analyser l'impact des minéraux sur la structure de la zéolithe, il est par exemple possible de réaliser de la RMN du solide avec l'analyse de l'aluminium. Cela permettrait de confirmer le rapport Si/Al de structure de la zéolithe, et de mettre en évidence d'éventuels changements en fonction de la teneur en minéraux. Afin de compléter la caractérisation du cuivre, de nombreuses techniques complémentaires sont envisageables :

- La spectrométrie photoélectronique X (XPS) : cette technique d'analyse peut permettre d'étudier le cuivre ($\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I/\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$) et différencier le phosphore sous forme P_2O_5 du phosphore sous forme PO_3^- [6].
- La spectrométrie UV-Visible : les spectres d'absorption peuvent apporter différentes informations sur les différentes espèces de cuivre présentes dans les catalyseurs comme CuO , Cu^{2+} isolé ou CuAl_2O_4 [10]–[13]. Cependant, les attributions restent discutées dans la littérature. Par exemple, selon I. Lezcano-Gonzalez *et al.* [10], CuO absorbe à 250 nm alors que selon N. Wilken *et al.* [11] Cu^{2+} isolé absorbe à 250 nm. Par ailleurs, cette technique ne semble pas envisageable après ajout de phosphore car les groupements PO_4^{3-} absorbent aussi à 250 nm.
- La résonance paramagnétique électronique (RPE) : Cu^{2+} (sous forme hydratée ou déshydratée) et $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ sont détectables en RPE alors que CuO_x et Cu^+ ne sont pas détectables [14], [15]. Cette technique peut par ailleurs permettre de caractériser l'adsorption de l'ammoniac sur Cu^{2+} [16].

Références

- [1] O. Mihai *et al.*, « The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH₃-SCR over Cu-BEA catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 311, p. 170-181, mars 2014.
- [2] A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, et H. Hamada, « Influence of co-cations on the formation of Cu⁺ species in Cu/ZSM-5 and its effect on selective catalytic reduction of NOx with NH₃ », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, n° 1–2, p. 61-67, nov. 2010.
- [3] P. S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, et M. P. Harold, « Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, n° 1–2, p. 110-126, avr. 2011.
- [4] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, et R. J. Blint, « Selective catalytic reduction of NOx with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 64, n° 3–4, p. 180-188, mai 2006.
- [5] K. Xie, K. Leistner, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, et L. Olsson, « Influence of phosphorus on Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NOx by ammonia », *Catalysis Today*, juill. 2017.
- [6] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of Fe-BEA as NH₃-SCR catalyst—Effect of phosphorous », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 111-123, avr. 2014.
- [7] S. Shwan, J. Jansson, J. Korsgren, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Kinetic modeling of H-BEA and Fe-BEA as NH₃-SCR catalysts—Effect of hydrothermal treatment », *Catalysis Today*, vol. 197, n° 1, p. 24-37, déc. 2012.
- [8] S. Shwan, J. Jansson, L. Olsson, et M. Skoglundh, « Chemical deactivation of H-BEA and Fe-BEA as NH₃-SCR catalysts—effect of potassium », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 166-167, p. 277-286, mai 2015.
- [9] S. Andonova, E. Vovk, J. Sjöblom, E. Ozensoy, et L. Olsson, « Chemical deactivation by phosphorous under lean hydrothermal conditions over Cu/BEA NH₃-SCR catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, p. 251-263, avr. 2014.
- [10] I. Lezcano-Gonzalez *et al.*, « Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) systems », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 154–155, p. 339-349, juill. 2014.
- [11] N. Wilken *et al.*, « Investigation of the Effect of Accelerated Hydrothermal Aging on the Cu Sites in a Cu-BEA Catalyst for NH₃-SCR Applications », *Topics in Catalysis*, vol. 56, n° 1-8, p. 317-322, mai 2013.
- [12] K. Leistner et L. Olsson, « Deactivation of Cu/SAPO-34 during low-temperature NH₃-SCR », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, p. 192-199, avr. 2015.
- [13] S. A. Bates *et al.*, « Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13 », *Journal of Catalysis*, vol. 312, p. 87-97, avr. 2014.
- [14] T. V. W. Janssens *et al.*, « A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 5, p. 2832-2845, mai 2015.
- [15] James Song *et al.*, « Toward Rational Design of Cu/SSZ-13 Selective Catalytic Reduction Catalysts: Implications from Atomic-Level Understanding of Hydrothermal Stability », *ACS Catalysis*, vol. 7, n° 12, p. 8214-8227, 2017.
- [16] Marta Moreno-González, Beatriz Hueso, Mercedes Boronat, Teresa Blasco, et Avelino Corma, « Ammonia-Containing Species Formed in Cu-Chabazite As Per In Situ EPR, Solid-State NMR, and DFT Calculations », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 6, p. 1011-1017, 2015.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Pour réduire l'impact environnemental des véhicules thermiques, les états européens imposent le développement de l'utilisation de biocarburants (directive européenne 2003/30/CE). L'utilisation du biodiesel permet de réduire le bilan global d'émission de gaz à effet de serre par rapport à un carburant d'origine exclusivement fossile. Cependant, ces biocarburants contiennent des impuretés minérales telles que le sodium, le potassium et le phosphore. Bien que leurs teneurs dans le carburant soient limitées à quelques ppm (5 ppm pour Na + K, 4 ppm pour P ; norme EN 14214), ces éléments peuvent se déposer dans la ligne d'échappement et ainsi affecter l'efficacité du système de dépollution des véhicules. Ce travail de thèse, mené dans le cadre du projet ANR APPIBio, porte sur l'impact du sodium et du phosphore sur des catalyseurs zéolitiques de type cuivre-Ferrierite (Cu/FER) utilisés pour la réduction catalytique sélective des oxydes d'azotes (NO_x) par l'ammoniac ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) en milieu oxydant.

A partir d'une zéolithe Ferrierite (FER) commerciale, deux lots de catalyseurs ont été préparés. Les catalyseurs du premier lot présentent majoritairement du cuivre échangé (teneurs en cuivre : 2,5 à 2,8 %_{wt}). Les catalyseurs du second lot contiennent à la fois du cuivre échangé et du CuO (teneurs en cuivre : 6,1 - 7,4 - 8,0 %_{wt}). Afin d'étudier l'influence des ions sodium et phosphate, ces éléments ont été ajoutés individuellement ou ensemble sur les catalyseurs, soit par imprégnation dans l'eau, soit par imprégnation dans l'éthanol. Le solvant eau a été choisi pour être représentatif des phénomènes de condensation de l'eau dans l'échappement lors des démarrages à froid et des arrêts du véhicule. L'éthanol, solvant moins polaire que l'eau, a été utilisé afin d'étudier l'influence des ajouts de minéraux en minimisant les interactions avec le matériau catalytique. Par comparaison avec des données bibliographiques, il semblerait toutefois que l'empoisonnement se rapprochant le plus d'un empoisonnement en phase gaz soit celui effectué par voie aqueuse.

Les teneurs maximales ajoutées ont été de 885 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le sodium (environ 2 %_{wt}), 915 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le phosphore (environ 2,8%_{wt}). Pour les co-ajouts, des quantités équimolaires des deux minéraux ont été ajoutées avec une quantité maximale en minéraux déposée de 895 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (soit environ 1,0 %_{wt} de sodium et 1,4%_{wt} de phosphore). Après addition, les échantillons ont été hydrotraités à 600 °C pendant 16 heures.

Pour tous les catalyseurs (empoisonnés ou non), il a été montré l'importance du rapport NO_2/NO_x arrivant sur le catalyseur sur l'activité dé NO_x . En effet, l'activité à 200 °C peut être multipliée par un

facteur allant jusqu'à 15 entre la standard-SCR et la fast-SCR. Par ailleurs, les différents empoisonnements n'ont pas affecté la production de N₂O, avec des émissions maximales de 5 ppm en standard-SCR et 9 ppm en fast-SCR.

Cependant, les désactivations catalytiques observées sont différentes selon le poison considéré. Afin de mettre en évidence les caractéristiques affectées par les ajouts des minéraux, différentes propriétés des catalyseurs ont été étudiées :

- Les propriétés texturales (méthode BET) et structurales (diffraction des rayons X) ;
- Caractérisations du cuivre : H₂-RTP (permettant d'avoir accès à la distribution du cuivre dans la zéolithe), et adsorption de NO suivie par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (permettant d'étudier l'environnement et l'état d'oxydation du cuivre) ;
- Propriétés acides : groupements hydroxyles libres (informations sur l'acidité de la zéolithe) et adsorption de NH₃ suivie par IRTF (mesure de l'adsorption de l'ammoniac).

Par ailleurs, les réactions de NH₃-SCR font intervenir d'une part l'oxydation partielle de NO en NO₂, qui est une étape limitante pour la réaction de standard-SCR, et d'autre part l'activation de NH₃. En conséquence, les réactions d'oxydation de NO et de NH₃ par l'oxygène ont aussi été examinées pour les mettre en lien avec les différentes caractérisations effectuées. Il faut toutefois noter que l'oxydation de l'ammoniac par O₂ est une réaction qui rentre en compétition avec la réduction des NO_x par NH₃, en particulier à haute température (T > 400 °C).

Les différentes caractérisations et tests d'oxydation ont permis de mettre en évidence les paramètres clés expliquant la désactivation des catalyseurs empoisonnés.

- Empoisonnement au sodium

L'empoisonnement au sodium est l'empoisonnement pour lequel l'influence du solvant d'imprégnation (eau ou éthanol) est la plus marquée. Toutefois, l'activité catalytique en NH₃-SCR à basse température (< 300 °C) diminue après imprégnation du sodium dans les deux solvants. Par exemple, après ajout de 830 µmol.g⁻¹ de sodium imprégné par voie aqueuse (soit 1,9 %_{wt}), la conversion des NO_x en standard SCR de Cu(2,8%)/FER à 250 °C passe de 90 % à 14 %. Aux températures supérieures à 450 °C, seuls les catalyseurs pour lesquels le sodium a été imprégné par voie aqueuse voient leurs conversions chuter, avec une baisse de 80 points de conversion des NO_x pour une teneur en sodium égale à 830 µmol.g⁻¹ pour Cu(2,8%)/FER. Il a enfin été remarqué que, pour les hautes teneurs en sodium (> 600 µmol.g⁻¹/1,3 %_{wt}), les conversions des catalyseurs Cu(2,8%)/FER et Cu(6,1%)/FER empoisonnés dans l'eau sont similaires, malgré des activités catalytiques initiales différentes. Aucune des deux teneurs en cuivre n'est donc à privilégier pour

avoir un catalyseur résistant au sodium. La différence marquée de réactivité selon la voie d'empoisonnement est due à la migration du cuivre lors de l'imprégnation du sodium dans l'eau, qui donne lieu à la formation de CuO. Au contraire, l'ajout du sodium dans l'éthanol n'entraîne pas de migration du cuivre en position d'échange.

Par la suite, les différentes caractérisations ont permis d'établir que l'activité en NH₃-SCR du catalyseur à 250°C est essentiellement corrélée à l'adsorption de l'ammoniac. L'activité à 500 °C est reliée linéairement au pourcentage de cuivre échangé, car la formation de CuO favorise l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène au détriment de la NH₃-SCR.

- Empoisonnement au phosphore

Après empoisonnement des catalyseurs Cu(2,8%)/FER par le phosphore, la baisse de l'activité catalytique est observée en particulier à basse température (< 300 °C), quel que soit le solvant utilisé pour réaliser l'imprégnation. On peut noter que jusqu'à 200 µmol.g⁻¹ de phosphore, la conversion des NO_x est très peu impactée (baisse de moins de 5 points de conversion). Pour les teneurs supérieures, la baisse d'activité est plus limitée après imprégnation du phosphore dans l'éthanol. Par exemple, après un ajout d'environ 750 µmol.g⁻¹ (2,25%_{wt}), la conversion des NO_x en standard-SCR chute de 50 points de conversion après imprégnation dans l'éthanol, et 55 points après imprégnation dans l'eau. Pour les catalyseurs Cu(7,4%)/FER, la conversion des NO_x diminue pour une teneur en phosphore supérieure à 600 µmol.g⁻¹ (\approx 2%_{wt}). Ces catalyseurs montrent donc une meilleure résistance à l'empoisonnement au phosphore. Cependant, la conversion des NO_x obtenue avec ces catalyseurs est plus faible à haute température, en comparaison des catalyseurs moins chargés en cuivre.

Les différents résultats ont permis de relier la perte d'activité catalytique à basse température à la fois à la diminution de l'adsorption de l'ammoniac et à la diminution de l'activité d'oxydation, paramètres essentiels d'une catalyse bi-fonctionnelle. La diminution de l'oxydation de NO et NH₃ apparaît elle-même liée à l'augmentation de la température de réduction du cuivre résultant d'interactions cuivre-phosphore.

- Empoisonnement au sodium et phosphore

Le co-empoisonnement est le plus représentatif de l'emploi de biodiesel dans la mesure où les minéraux se déposent simultanément. Le co-empoisonnement a montré un effet du solvant d'imprégnation sur l'activité catalytique similaire à celui observé après empoisonnement au phosphore. En effet, l'imprégnation dans l'éthanol entraîne une baisse plus limitée de l'activité

catalytique aux températures inférieures à 300 °C par rapport à l'empoisonnement dans l'eau. Par ailleurs, l'activité des catalyseurs à basse température (< 300 °C) est intermédiaire à celle des catalyseurs contenant seulement du sodium ou du phosphore (pour le même nombre de moles). Au contraire, pour les températures supérieures à 400 °C, la conversion des NO_x diminue peu (au maximum de 20 points de conversion) en comparaison des catalyseurs empoisonnés par le sodium par voie aqueuse (jusqu'à 80 points de perte de conversion observés pour un nombre de moles déposé équivalent). Par ailleurs, les catalyseurs contenant initialement essentiellement du CuO semblent plus résistants à l'empoisonnement. En effet, pour le même nombre de moles déposés, le nombre de points de conversion perdus est au minimum deux fois moins important en comparaison des catalyseurs contenant initialement majoritairement du cuivre échangé. Les catalyseurs contenant initialement du CuO peuvent donc être intéressants pour leur résistance à l'empoisonnement aux minéraux. Cependant, l'activité de ces catalyseurs diminue à partir de 350 °C car l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène est favorisée au détriment de la NH₃-SCR.

De même que pour l'empoisonnement par le phosphore, les différentes analyses ont permis de mieux comprendre la diminution de l'activité catalytique à basse température (< 300 °C), en standard comme en fast-SCR. Cette diminution est due à la fois à la perte de capacité d'adsorption de l'ammoniac et à la diminution des propriétés RedOx (diminution de l'oxydation de NO/NH₃ et augmentation de la température de réduction du cuivre).

La forte influence du rapport NO₂/NO_x arrivant sur le catalyseur a été rappelée au début de cette conclusion. Ce paramètre est donc à mettre en perspective avec la perte d'activité des catalyseurs de SCR après empoisonnement. Ainsi, la Figure C-1 compare l'activité déNOx d'un catalyseur de SCR non empoisonné mesurée en standard-SCR (○) avec celle du même catalyseur additionné de 735 µmol.g⁻¹ de minéraux (Na+P, ≈ 2,4%_{wt}) et testé en condition de fast-SCR (△). En comparant les mesures à basse température, il apparaît clairement qu'une diminution du rapport NO₂/NO_x en amont du catalyseur peut être plus préjudiciable que l'empoisonnement du catalyseur SCR par les minéraux. Or, le catalyseur de réduction sélective des oxydes d'azotes par l'ammoniac n'est pas le seul catalyseur dont l'activité peut être modifiée par le dépôt de minéraux dans la ligne d'échappement Diesel. Le catalyseur d'oxydation (DOC), placé en amont, peut lui aussi être désactivé ce qui peut entraîner une diminution du rapport NO₂/NO_x. Il serait judicieux de faire varier le rapport NO₂/NO_x en amont du catalyseur de NH₃-SCR en fonction des résultats obtenus pour un DOC neuf ou désactivé.

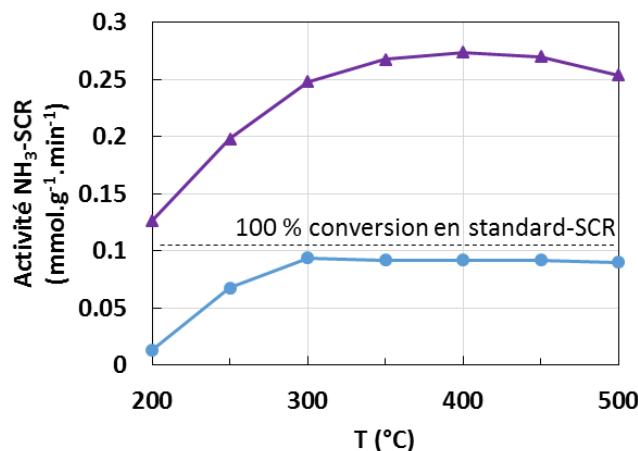


Figure C-1 : Conversion des NO_x en standard-SCR de Cu(2,5%)/FER (○) et conversion des NO_x en fast-SCR de Cu(2,5%)/FER + 735 µmol.g⁻¹ de sodium et phosphore imprégnés par voie aqueuse (Δ).

Perspectives

Les résultats de NH₃-SCR présentés dans ce travail ont été obtenus avec des catalyseurs hydrotraités 16 heures à 600 °C, évalués avec un mélange de gaz complexe (10 % O₂, 10 % CO₂, 9 % H₂O, 500 ppm NH₃ et 500 ppm NO_x) afin de reproduire les conditions de traitement des gaz d'échappement aussi représentatives que possible, à l'échelle du laboratoire. D'autres paramètres n'ont pas été regardés dans cette étude mais mériteraient d'être examinés :

- La température de vieillissement des catalyseurs dans l'intention d'étudier l'influence des minéraux sur la stabilité hydrothermale ;
- La présence d'hydrocarbures dans le mélange de gaz pourrait être étudiée car ils peuvent impacter l'activité en NH₃-SCR. Par ailleurs, la teneur en HC est susceptible d'augmenter avec la désactivation du DOC.
- Le remplacement de l'ammoniac par l'urée. En effet, une étape clé lors de l'utilisation de l'urée est l'hydrolyse de l'intermédiaire HNCO, qui doit être catalysée par les sites acides du catalyseur. L'hydrolyse de l'urée pourrait donc être affectée par l'ajout de minéraux, ce qui peut avoir pour conséquence une diminution plus marquée de la conversion des NO_x. Cependant, un nombre important de sites acides est maintenu après l'empoisonnement des catalyseurs Cu/FER. En effet, l'adsorption d'ammoniac pour les catalyseurs contenant au minimum 2 %_{wt} de minéraux diminue de 75 % et 90 % lorsque la mesure est effectuée à respectivement à 50 °C et 150 °C. Cependant, malgré le nombre important de sites d'adsorption de l'ammoniac, le nombre de site n'est pas négligeable (le nombre de site

acides est au minimum de $1000 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à 50°C ou $160 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à 150°C) par rapport à un oxyde classique pour l'application SCR.

Par ailleurs, dans l'optique de limiter la perte de conversion des catalyseurs, différentes pistes peuvent être explorées :

- L'étude du rapport NH_3/NO_x en entrée de réacteur, notamment à basse température. Pour les températures inférieures à 350°C , l'ordre de réaction vis-à-vis de l'ammoniac pour la réaction SCR est légèrement négatif. Par conséquent, à basse température ($< 350^\circ\text{C}$) une concentration trop élevée en ammoniac peut avoir un effet inhibiteur sur la conversion des NO_x . Une des hypothèses pour expliquer ce phénomène est qu'à ces températures, il y aurait une adsorption compétitive entre NO et NH_3 sur les sites RedOx [1], [2] (Cf. chapitre I.2.e.ii) ;
- Diminuer le rapport Si/Al de la zéolithe support pour augmenter l'acidité. En effet, lors de ce travail de thèse il a été vu que la diminution de la capacité d'adsorption de NH_3 semble avoir un effet négatif sur la conversion des NO_x . Cependant, la diminution du rapport Si/Al entraîne une diminution de la stabilité hydrothermale des zéolithes (Chapitre I.3.a);
- Evaluer la possibilité de régénérer les catalyseurs par réduction sous flux de H_2 comme vu dans le chapitre I.4.e.v ou par l'ammoniac, un réducteur directement disponible dans le véhicule.

Des tests préliminaires de régénération par le dihydrogène ont été réalisés sur les catalyseurs Cu(EC)/FER et Cu(ER)/FER contenant du sodium ou du phosphore déposés séparément.

Un exemple de régénération par le dihydrogène une heure à 600°C pour un catalyseur sodé est présenté Figure C-2 (courbe c). Pour comparaison, les conversions des NO_x obtenues avec le catalyseur sodé et non régénéré (courbe b) et avec le catalyseur non sodé (courbe a) sont aussi présentées. Tous les catalyseurs ont été évalués en standard-SCR après un prétraitement oxydant à 550°C .

Entre 200 et 400°C , aucun gain en conversion des NO_x n'est observé après régénération par le dihydrogène. Au contraire, partir de 450°C , la conversion des NO_x du catalyseur réduit à 600°C (courbe c) est meilleure que celle du catalyseur sodé non réduit (courbe b) et devient proche de celle du catalyseur non sodé (a). Cependant, la réactivité du catalyseur régénéré est différente. Par exemple, pour une même conversion NO_x , le rapport NO_2/NO_x à 450°C est de 28 % pour le catalyseur non sodé (courbe a) et de 4 % pour le catalyseur "régénéré" (courbe c). Ce résultat est concordant avec le fait que les propriétés d'oxydation des catalyseurs contenant du CuO empoisonnés au sodium

diminuent. En outre, à 400 °C, les deux catalyseurs empoisonnés au sodium présentent des conversions des NO_x équivalentes, avec des rapports NO₂/NO_x en sortie proches de zéro. Cependant, le taux de conversion de NH₃ est plus important de 5 points pour le catalyseur sodé non régénéré (b). On peut donc supposer que pour les températures de tests les plus élevées, la récupération de l'activité déNOx après traitement sous H₂ (courbe c) est en fait due à une oxydation moins importante de l'ammoniac au profit de la NH₃-SCR. Cependant, ce changement de réactivité ne permet pas de gain de conversion à basse température (< 400 °C).

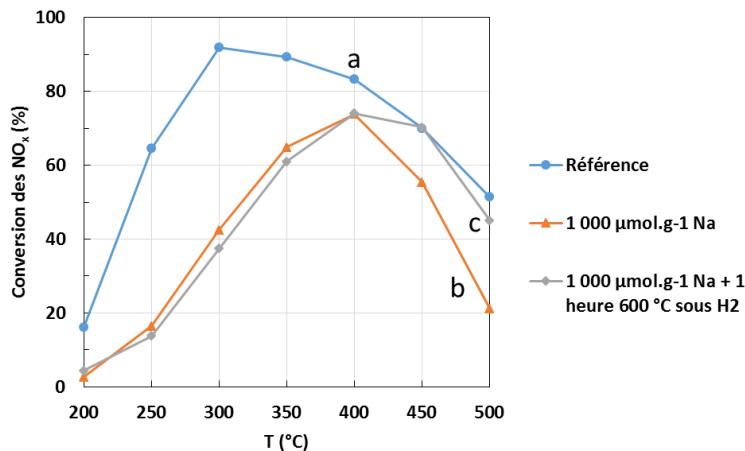


Figure C-2 : Catalyseur Cu(ER)/FER. Conversion des NO_x en standard-SCR (a), après empoisonnement par environ 1 000 ppm de sodium imprégné dans l'eau (b) après empoisonnement par environ 1 000 ppm de sodium imprégné dans l'eau et un traitement thermique à 600 °C durant une heure sous dihydrogène (c).

Après ajouts de phosphore, il est apparu que la diminution de la conversion des NO_x est en lien avec la baisse de la réductibilité des catalyseurs, à cause de l'interaction entre le cuivre et le phosphore. L'influence d'une réduction par le dihydrogène (600 °C, 30 min) sur la réductibilité des catalyseurs a donc été examinée.

La Figure C-3 présente les profils de réduction du même échantillon Cu(EC)/FER non empoisonné et empoisonné après différents traitements réducteurs. La courbe (a) présente le profil de réduction en température programmée du catalyseur non empoisonné à titre de comparaison. Sur le catalyseur empoisonné au phosphore, une première réduction en température programmée par H₂ est effectuée jusqu'à 600 °C (et non 1000 °C afin de ne pas endommager la structure zéolithique), pendant 30 mn (courbe b), puis le catalyseur est ré-oxydé in situ sous O₂ 450 °C (1 h) avant d'être réduit par H₂-RTP jusqu'à 1 000 °C (courbe c). On constate que le catalyseur se réduit à plus basse température lorsqu'il a déjà été réduit une première fois à 600 °C (courbe c vs b). Le début de réduction du catalyseur est alors observé vers 200 °C (soit une température similaire à celle obtenue

avec le catalyseur sans phosphore (a)), contre 300 °C lorsque le catalyseur empoisonné est réduit la première fois (b). Réaliser une réduction sur les catalyseurs contenant du phosphore permet donc, même après une ré-oxydation à 450 °C, d'abaisser la température de réduction du cuivre.

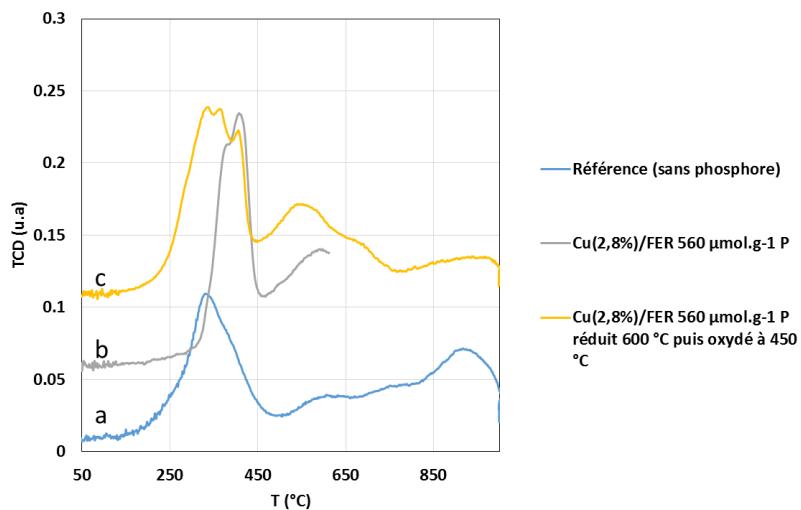


Figure C-3 : Réduction en température programmée du catalyseur Cu(EC)/FER avant ajout de phosphore (a). Réduction en température programmée par H₂ jusqu'à 600 °C durant 30 min du catalyseur Cu(EC)/FER après ajout de 560 μmol.g⁻¹ de phosphore par voie aqueuse (b). Réduction en température programmée par H₂ de Cu(EC)/FER contenant 560 μmol.g⁻¹ de phosphore réduit une première fois jusqu'à 600 °C-30 min et ré-oxydé sous dioxygène à 450 °C durant une heure (c).

La Figure C-4 présente la conversion des NO_x en standard-SCR du catalyseur Cu(EC)/FER non empoisonné pour référence (courbe a), du catalyseur contenant 560 μmol.g⁻¹ de phosphore (empoisonnement voie aqueuse, courbe b) et de ce même catalyseur réduit deux heures sous flux de dihydrogène à 600 °C (courbe c). Pour rappel, les catalyseurs sont soumis à un prétraitement oxydant à 550 °C avant le test SCR.

Pour le catalyseur ayant été réduit à 600 °C (courbe c), les conversions obtenues sont similaires (ou légèrement supérieures) à celles obtenues avec le catalyseur empoisonné (courbe b). Un léger gain d'activité semble donc pouvoir être obtenu, mais très peu significatif au regard des variations significatives des profils de H₂-RTP.

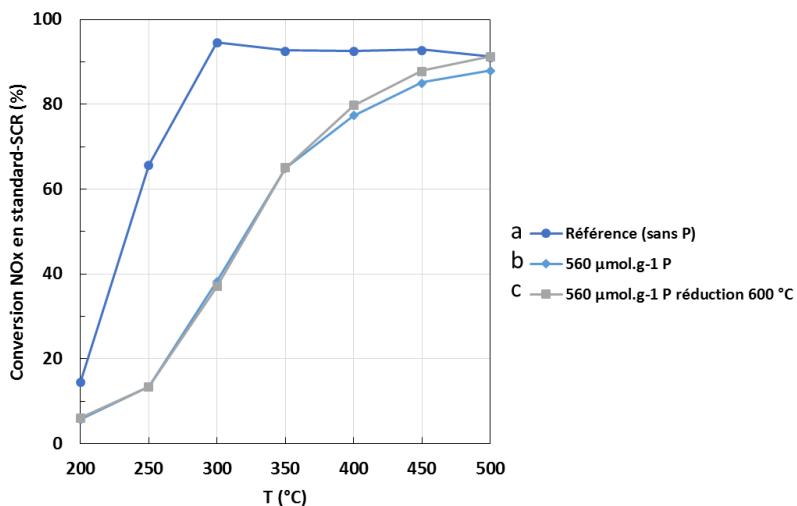


Figure C-4 : Catalyseur Cu(EC)/FER. Conversion des NO_x en standard-SCR (a) catalyseur sans phosphore, (b) après ajout de $560 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore (empoisonnement voie aqueuse), (c) catalyseur empoisonné ($560 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore) et réduit sous H_2 2 heures à 600°C .

Afin d'expliquer ce faible gain d'activité, des caractérisations par H₂-RTP après test catalytique ont été réalisées. La Figure C-5 présente les profils de réduction du catalyseur non empoisonné à titre de référence (courbe a), d'un catalyseur empoisonné au phosphore (courbe b), d'un catalyseur empoisonné au phosphore réduit à 600°C puis réoxydé à 450°C (courbe c), et finalement d'un catalyseur empoisonné au phosphore, réduit à 600°C puis testé en NH₃-SCR (courbe d).

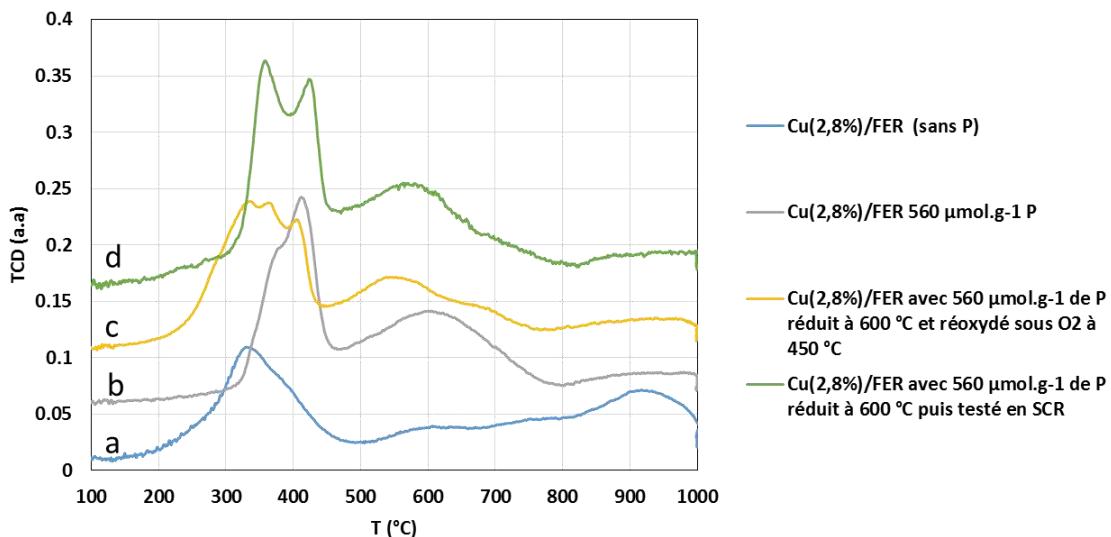


Figure C-5 : Catalyseurs Cu(EC)/FER. Réduction en température programmée par le dihydrogène de Cu(EC)/FER avant ajout de phosphore (a), après ajout de $560 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore (b). Profil de H₂-RTP du catalyseur Cu(EC)/FER contenant $560 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore ajouté par voie aqueuse réduit une première fois à 600°C durant 30 min puis réoxydé à 450°C durant 1 heure (c). Profil de H₂-RTP du catalyseur Cu(EC)/FER après ajout de $560 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de phosphore ajouté par voie aqueuse réduit 2 heures à 600°C puis testé standard-SCR (d).

Pour le catalyseur empoisonné, réduit à 600°C puis testé en SCR (courbe d), on constate que la consommation de dihydrogène est plus importante aux températures inférieures à 380°C en

comparaison de celle relative à la réduction du catalyseur empoisonné n'ayant jamais été réduit (courbe b). Cependant, la température de début de réduction du cuivre sur la courbe (d) est d'environ 300 °C. Or, pour le catalyseur réduit une première fois à 600 °C et réoxydé, on constate que lorsque l'on réduit de nouveau ce catalyseur la température de début de réduction est plus faible : environ 220 °C (courbe c). On peut donc supposer que lors du test SCR (incluant le prétraitement oxydant à 550 °C en présence d'eau) les interactions Cu-P sont à nouveau favorisées, avec un effet négatif sur la réductibilité du cuivre. En conséquence, la conversion initiale des NO_x n'est pas non plus rétablie.

Pour confirmer cette hypothèse, un catalyseur contenant du phosphore a été réduit à 450 °C sous dihydrogène. Ce catalyseur a été testé NH₃-SCR en montée de température sans réaliser de prétraitement oxydant. Le premier palier en température pour étudier la conversion des NO_x a été réalisé à 350 °C durant 1h30. La conversion des NO_x est améliorée de 22 points par rapport au même catalyseur empoisonné (non réduit) au début du test catalytique. Cependant, au cours du temps, la conversion des NO_x diminue. Après 1h30 de palier à 350 °C le gain de conversion des NO_x n'est plus que de 15 points. Ce test confirme donc que le milieu oxydant en présence d'eau fait évoluer le catalyseur. Réduire le catalyseur ne permet qu'une régénération partielle et malheureusement réversible de l'activité catalytique.

Références

- [1] O. Kröcher *et al.*, « Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, n° 3–4, p. 208-216, juill. 2006.
- [2] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, et R. J. Blint, « Selective catalytic reduction of NOx with NH₃ over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 64, n° 3–4, p. 180-188, mai 2006.

Annexes

I.1. Annexe chapitre II : Partie expérimentale

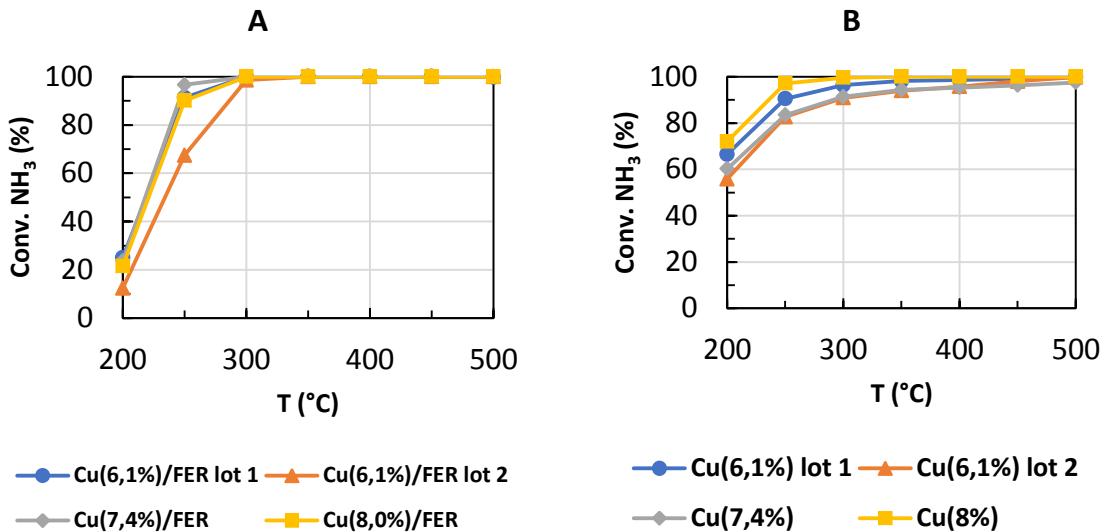


Figure 1 : Conversion de NH_3 (A) en standard-SCR (B) en fast-SCR.

I.2. Annexes chapitre III : Activités catalytiques

I.2.a. Empoisonnement au sodium

I.2.a.i. Cuivre échangé : $\text{Cu}(2,8\%)/\text{FER}$

Empoisonnement voie aqueuse

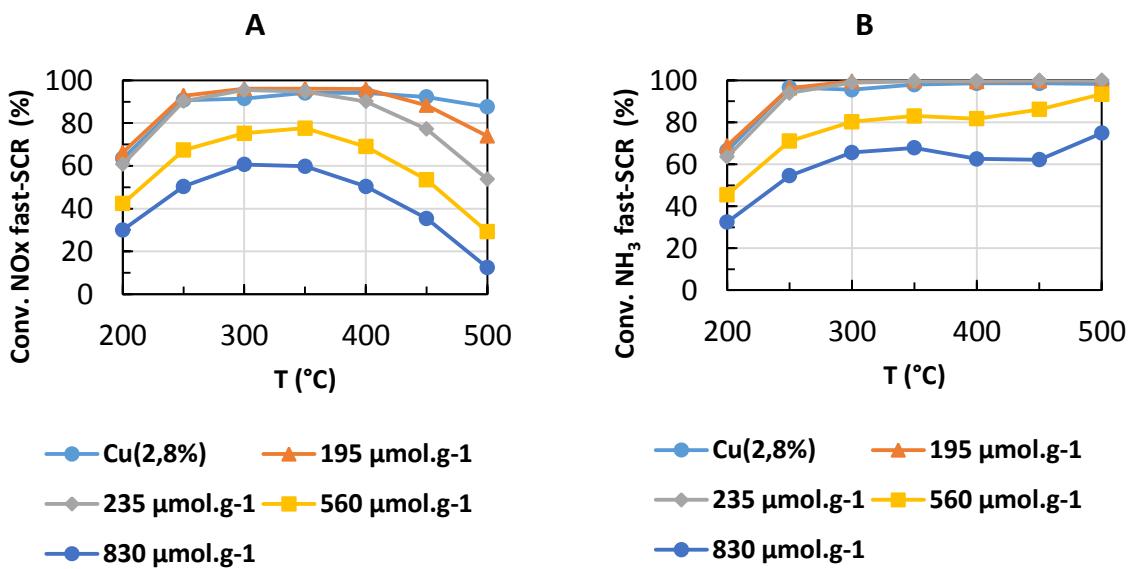


Figure 2 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de $\text{Cu}(2,8\%)/\text{FER}$ avant et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

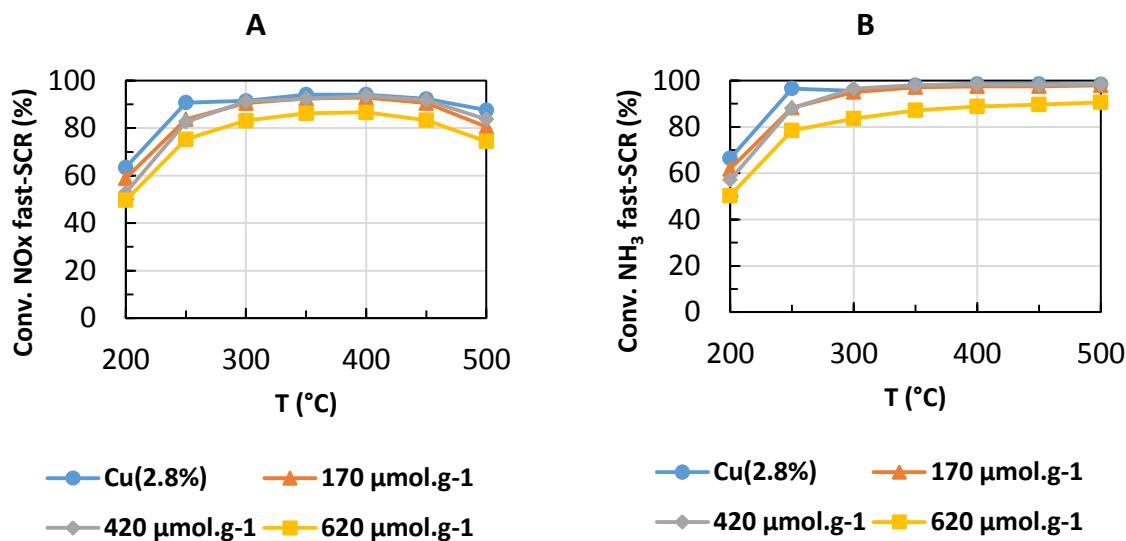


Figure 3 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après empoisonnement au sodium par voie organique.

I.2.a.ii. Cuivre extra-réseau : Cu(6,1%)

Empoisonnement par voie aqueuse

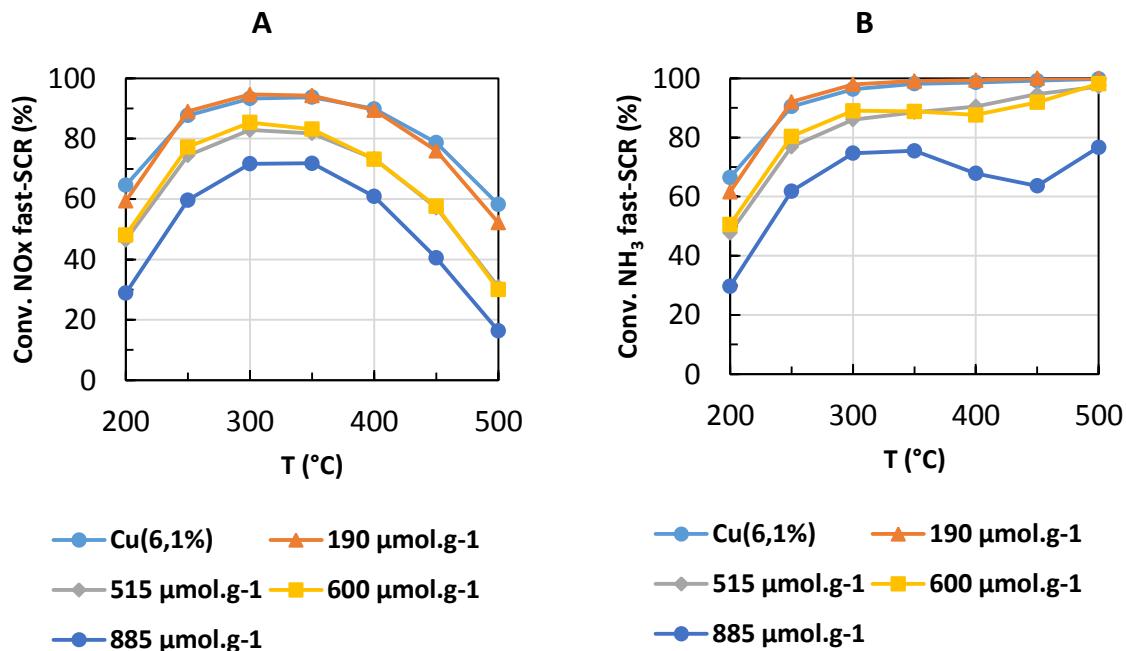


Figure 4 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(6,1%)/FER avant et après empoisonnement au sodium par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

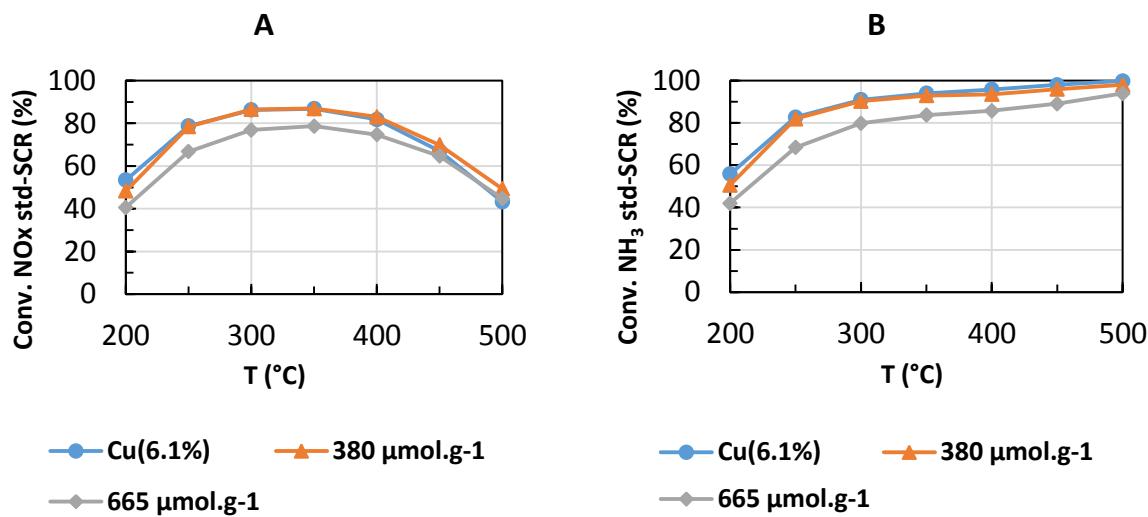


Figure 5 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(6,1%)/FER avant et après empoisonnement au sodium par voie organique.

I.2.b. Empoisonnement au phosphore

I.2.b.i. Cuivre échangé : Cu(2,8%)/FER

Empoisonnement par voie aqueuse

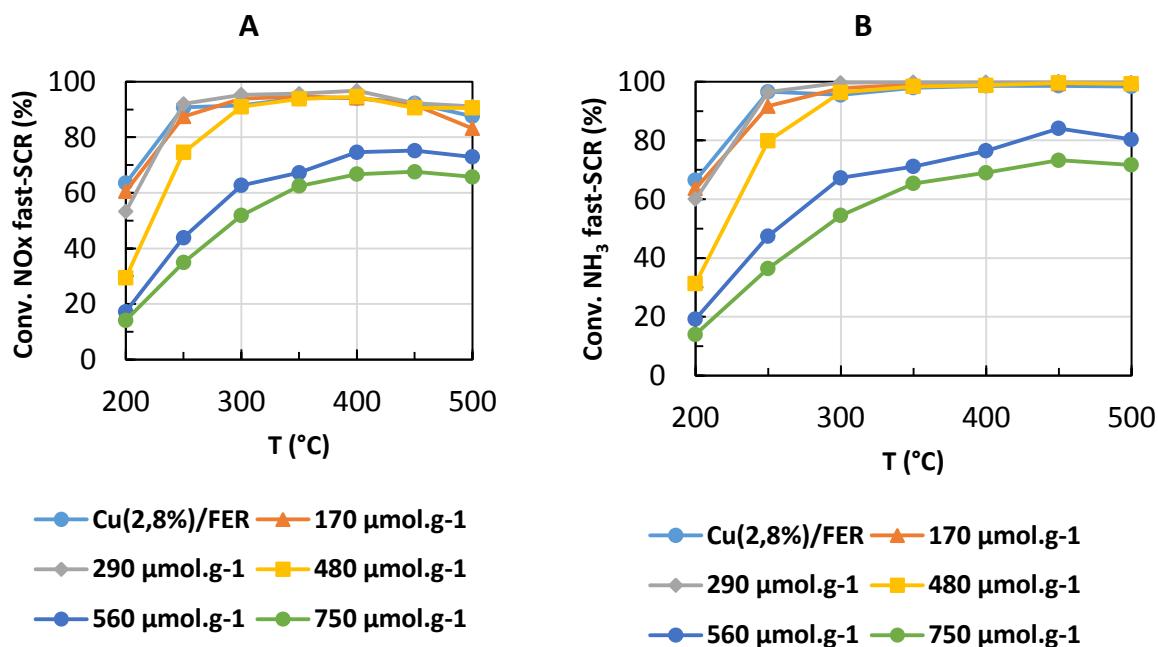


Figure 6 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(2,8%)/FER avant et après empoisonnement au phosphore par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

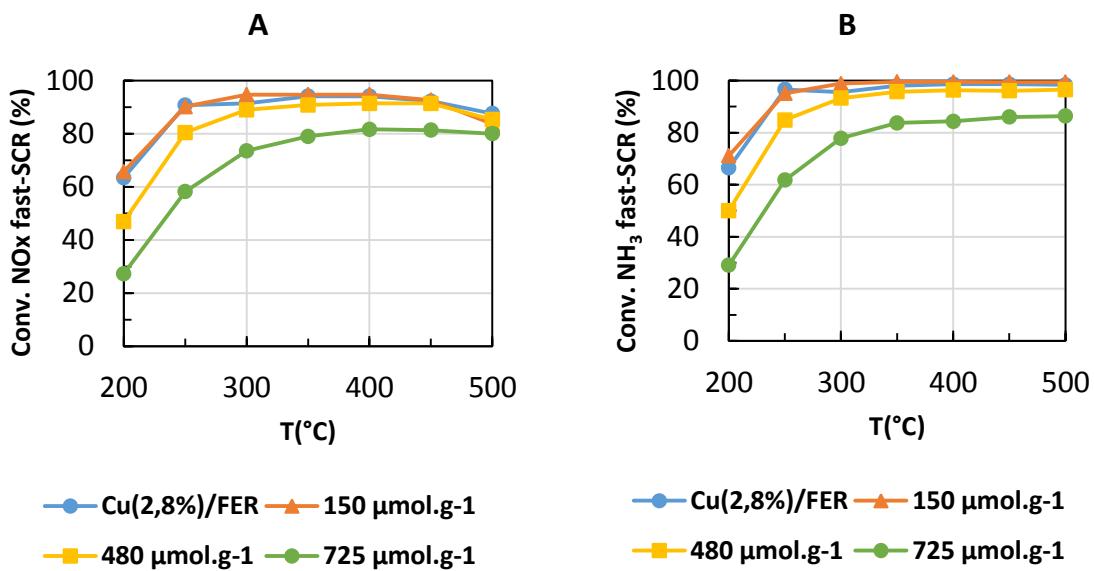


Figure 7 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de $\text{Cu}(2,8\%)/\text{FER}$ avant et après empoisonnement au phosphore par voie organique.

I.2.b.ii. Cuivre extra-réseau : $\text{Cu}(7,4\%)/\text{FER}$

Empoisonnement par voie aqueuse

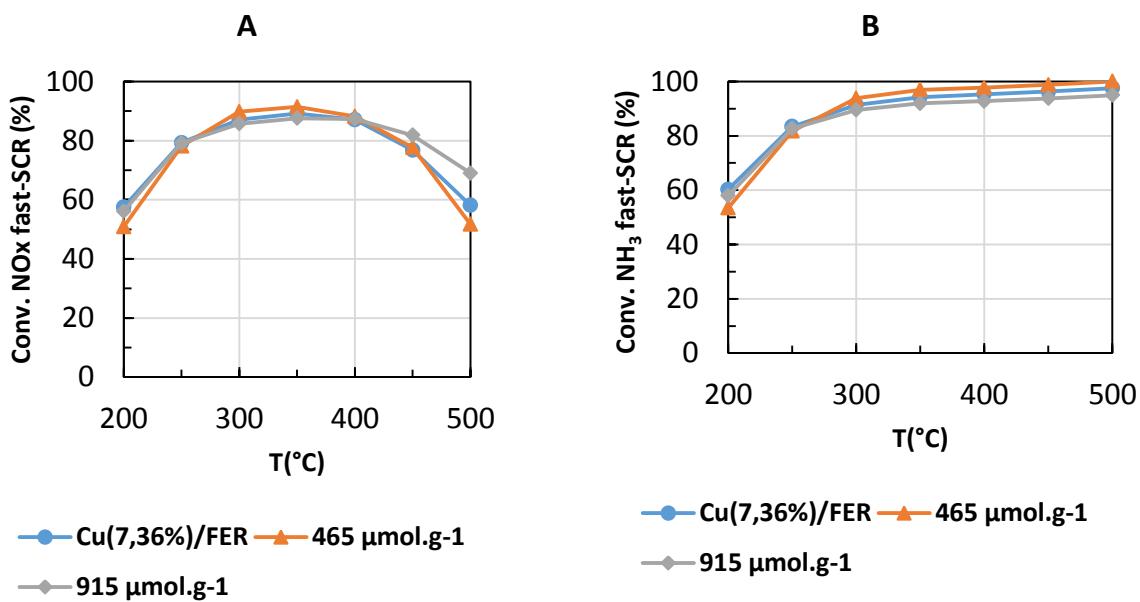


Figure 8 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de $\text{Cu}(7,4\%)/\text{FER}$ avant et après empoisonnement au phosphore par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

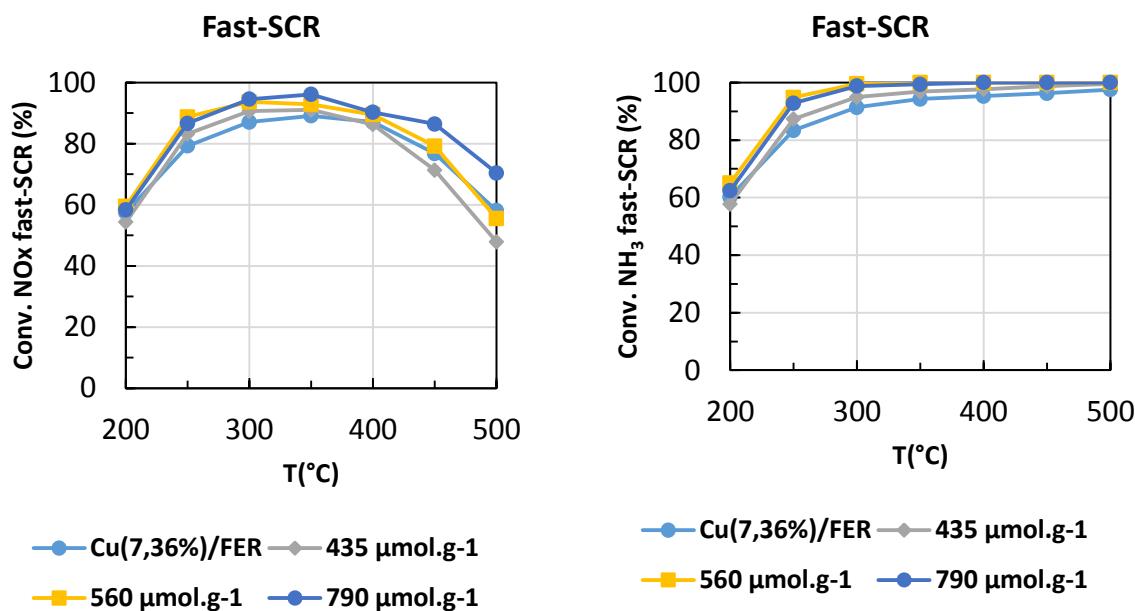


Figure 9 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(7,4%)/FER avant et après empoisonnement au phosphore par voie organique.

I.2.c. Empoisonnement au sodium et phosphore

I.2.c.i. Cuivre échangé : Cu(2,5%)/FER

Empoisonnement par voie aqueuse

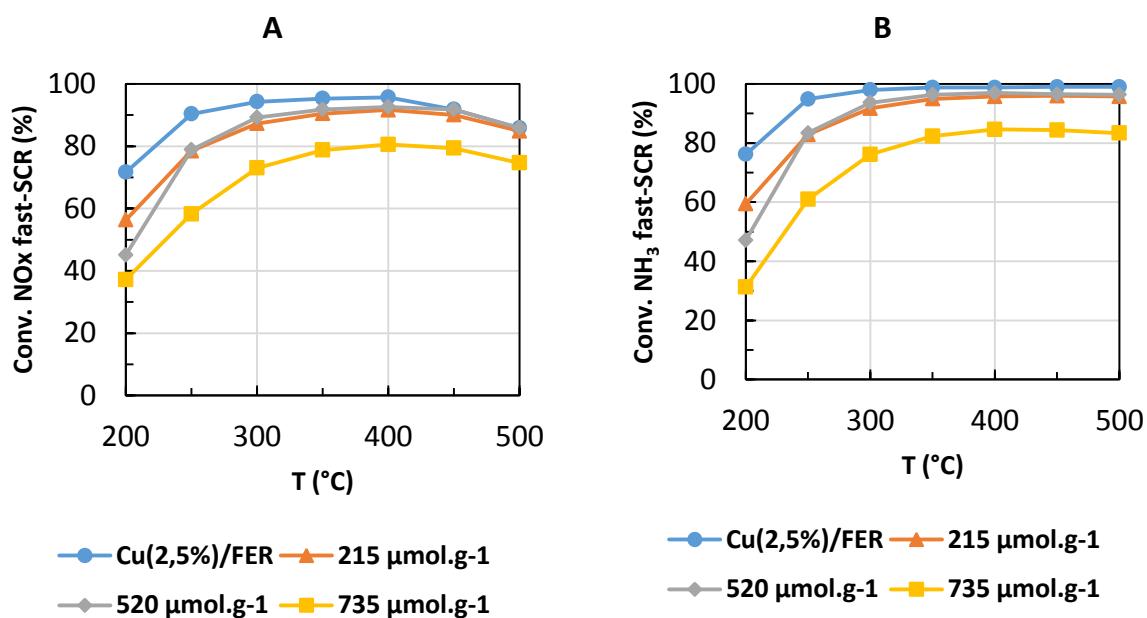


Figure 10 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(2,5%)/FER avant et après empoisonnement au sodium et au phosphore par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

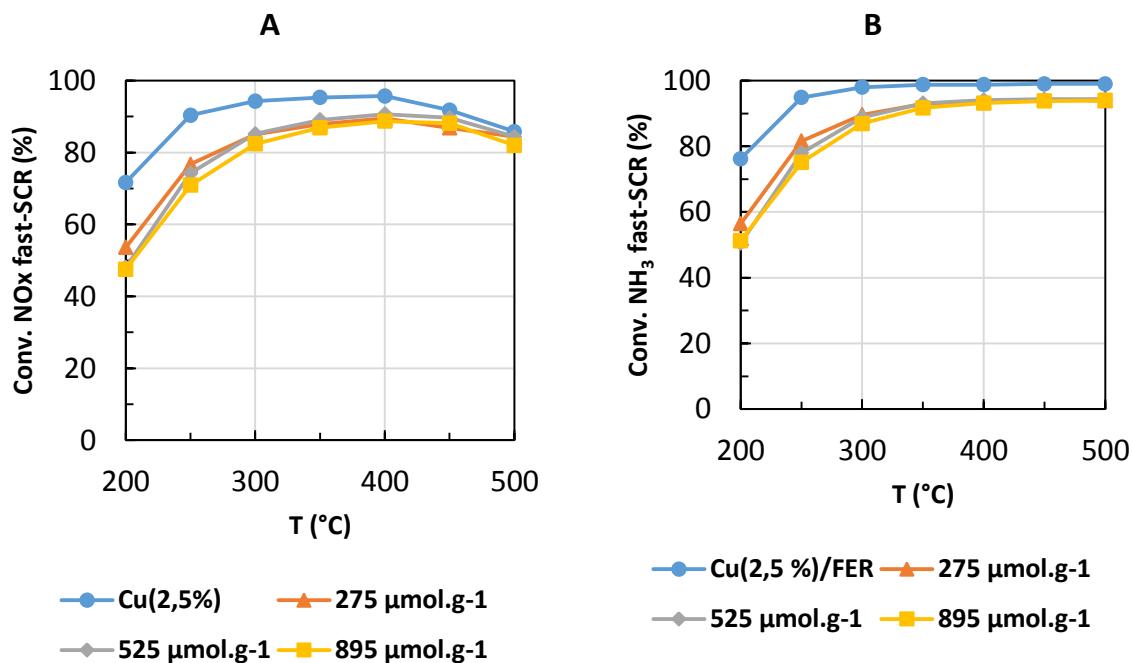


Figure 11 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(2,5%)/FER avant et après empoisonnement au sodium et au phosphore par voie organique.

I.2.c.ii. Cuivre extra-réseau : Cu(8,0%)/FER

Empoisonnement par voie aqueuse

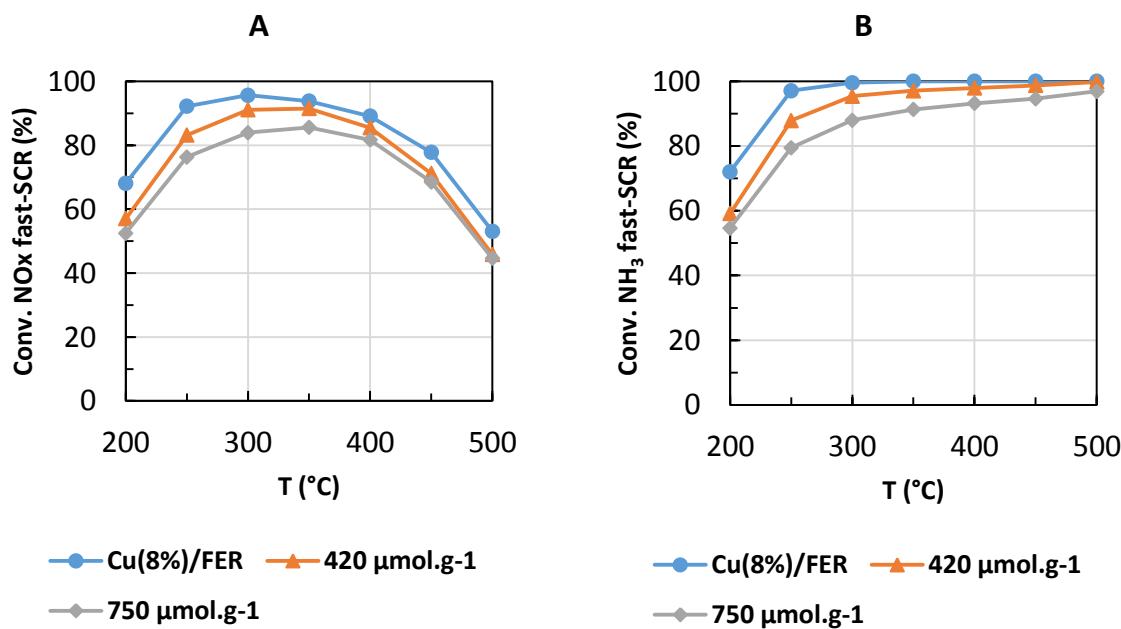


Figure 12 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(8,0%)/FER avant et après empoisonnement au sodium et au phosphore par voie aqueuse.

Empoisonnement par voie éthanol

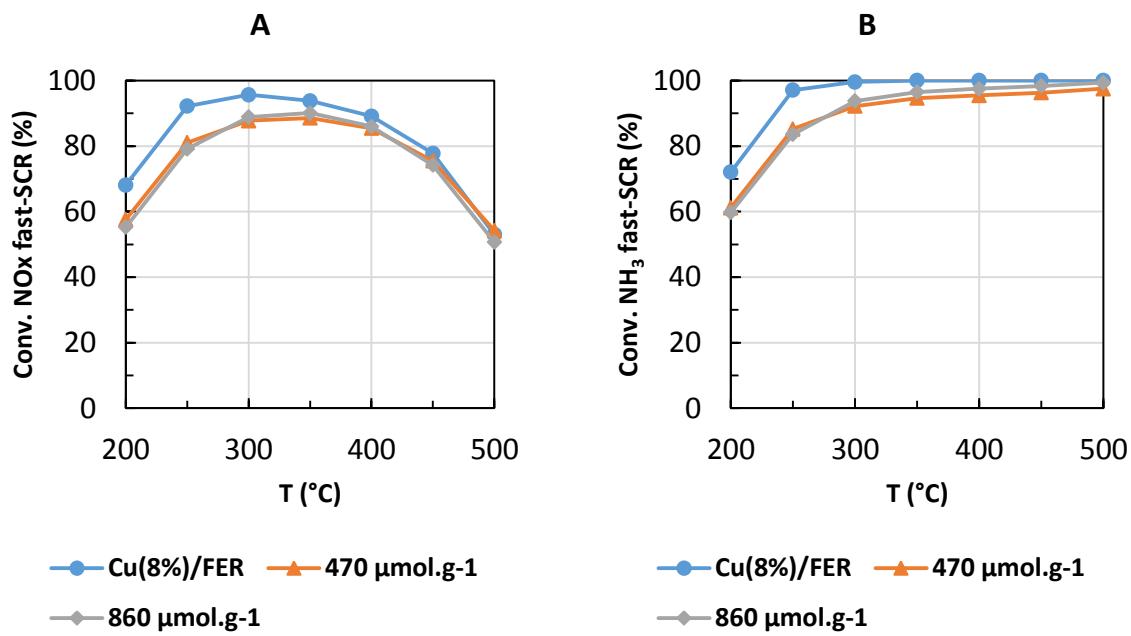


Figure 13 : Conversion des NO_x (A) et de l'ammoniac (B) en fast-SCR de Cu(8,0%)/FER avant et après empoisonnement au sodium et au phosphore par voie organique.

I.3. Annexes Chapitre IV : Caractérisations

I.3.a. Diffraction des rayons X

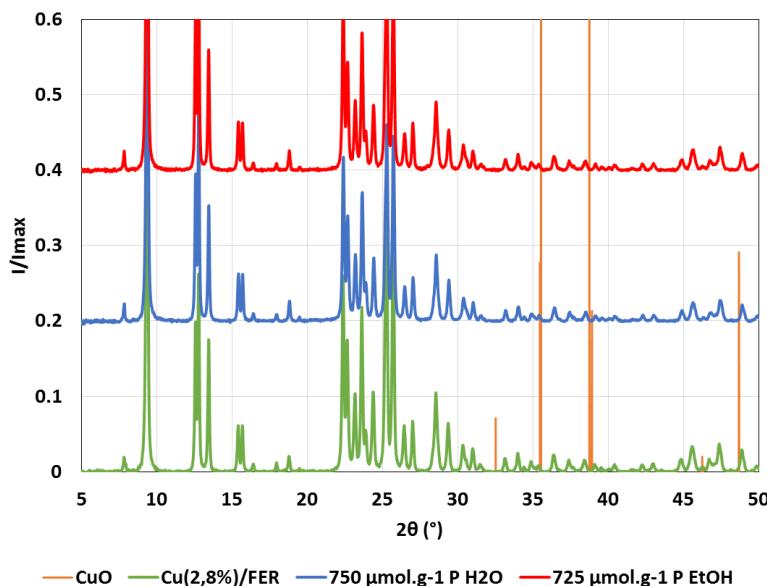


Figure 14 : Diffraction des rayons X de Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie aqueuse ou éthanol.

I.3.b. Bandes T-O-T

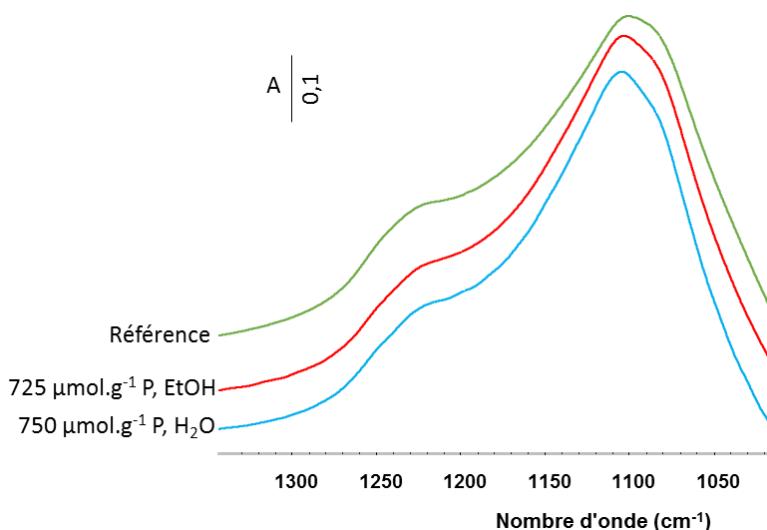


Figure 15 : Bandes T-O-T du catalyseur Cu(2,8%)/FER avant et après ajout de phosphore par voie aqueuse ou éthanol.

La bande de vibration interne aux groupements TO_4 passe de 1102 cm^{-1} pour le catalyseur de référence (Cu(2,8%)/FER) à 1104 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} pour, respectivement, l'empoisonnement dans l'éthanol et dans l'eau.

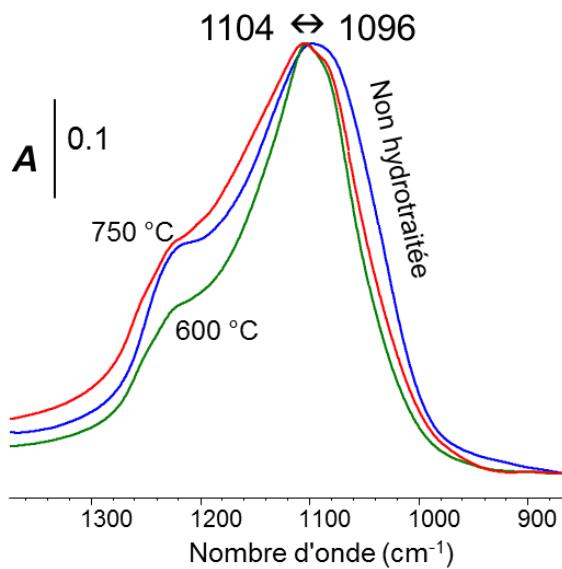


Figure 16 : Bandes T-O-T de la Ferrierite avant et après hydrotraitements 16 heures à 600 °C et 750 °C.

I.3.c. Adsorption NO-IRTF

I.3.c.i. Voie aqueuse

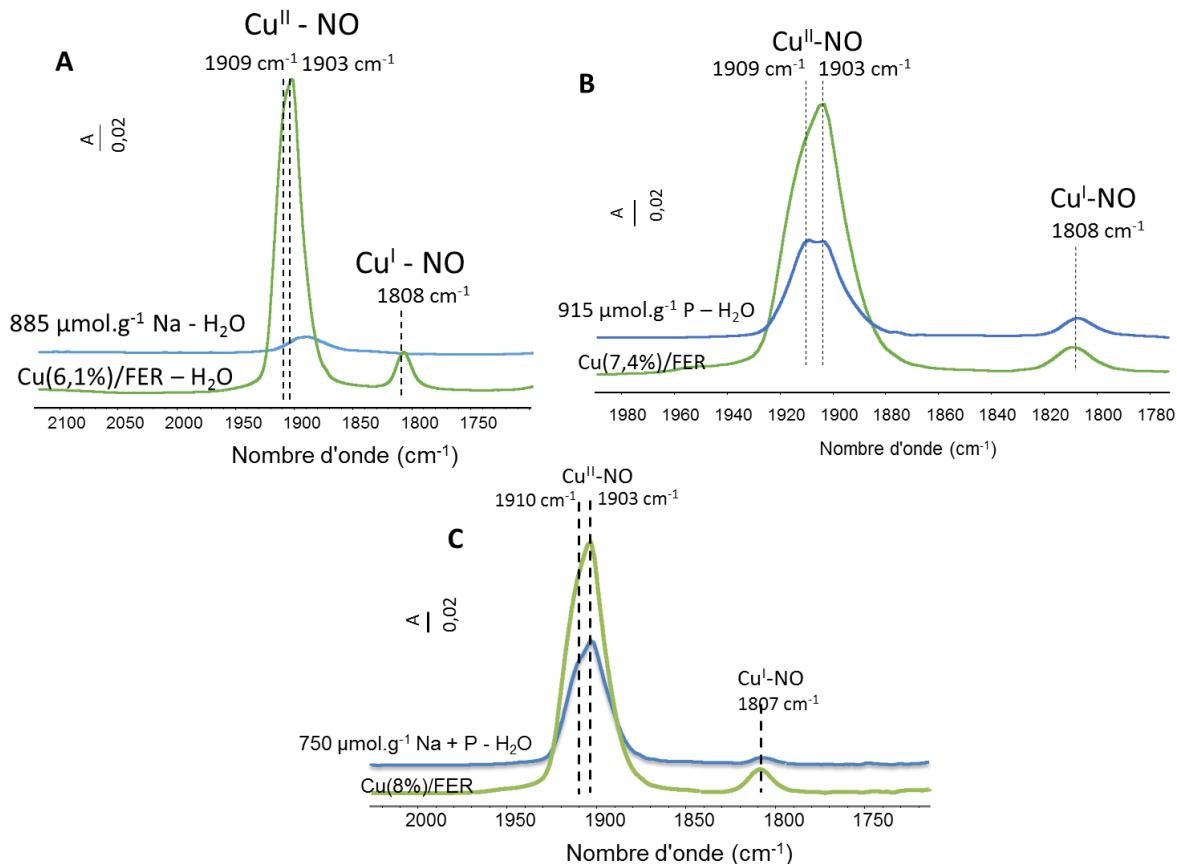


Figure 17 : Adsorption de NO suivie par infra-rouge sur les Cu/FeR avant et après ajout séparé ou simultané des minéraux par voie aqueuse.

I.3.c.ii. Voie éthanol

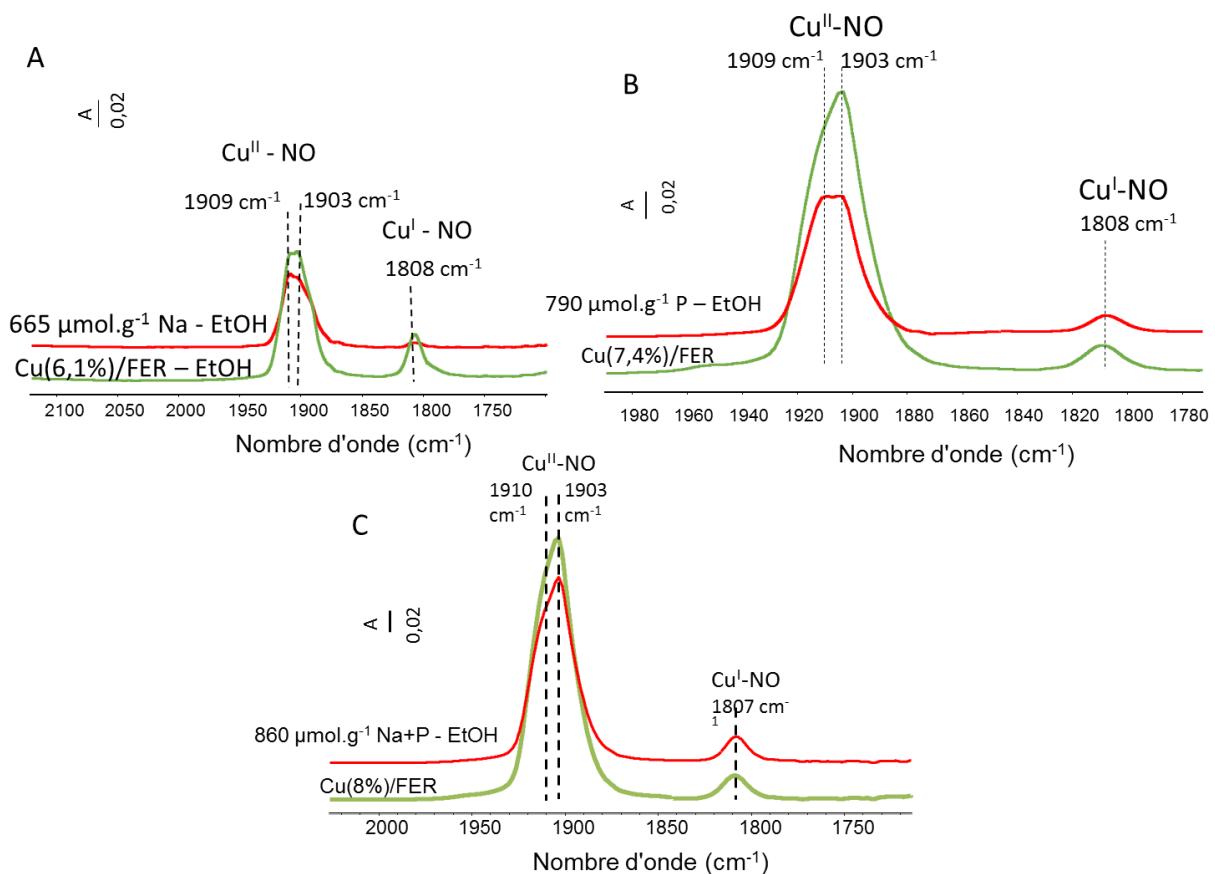


Figure 18 : Adsorption de NO suivie par infra-rouge sur les Cu/FeR avant et après ajout séparé ou simultané des minéraux par voie éthanol.

I.3.d. Groupements hydroxyles

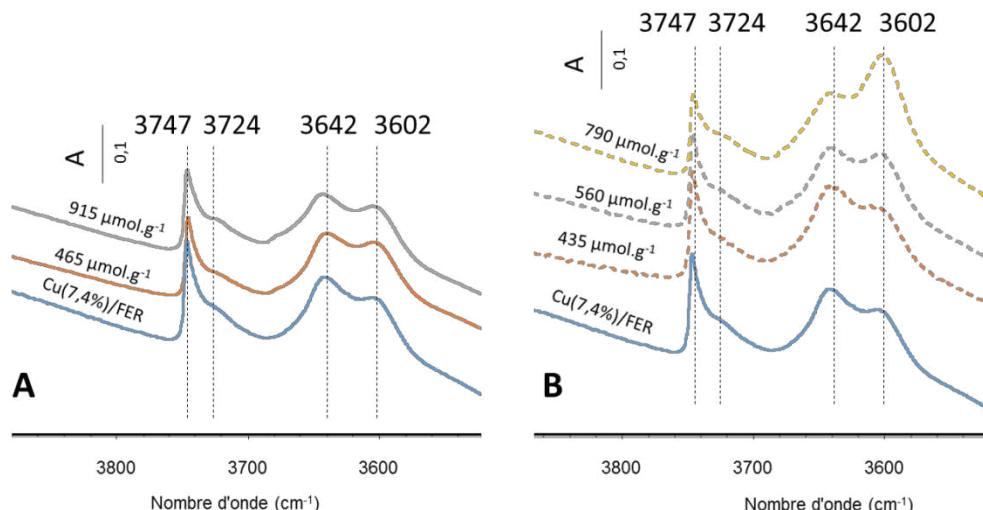


Figure 19 : Groupements hydroxyles obtenus par infrarouge, à 25 °C, avant et après ajout de phosphore sur Cu(7,4%)/FeR par imprégnation du phosphore (A) dans l'eau (B) dans l'éthanol.

I.3.e. Adsorption de l'ammoniac

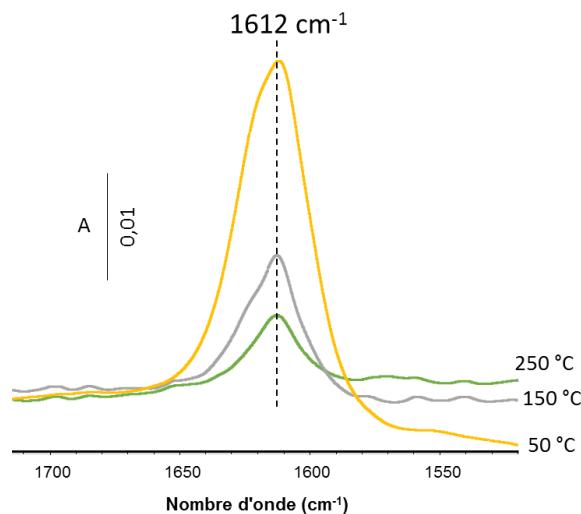


Figure 20 : Adsorption NH_3 sur $\text{Cu}(3\%)/\text{SiO}_2$ à 50, 150 et 250 °C.

I.4. Annexes chapitre V

I.4.a. Oxydation de NH_3 des catalyseurs $\text{Cu}(\text{EC})/\text{FER}$ dont les minéraux ont été imprégnés par voie aqueuse

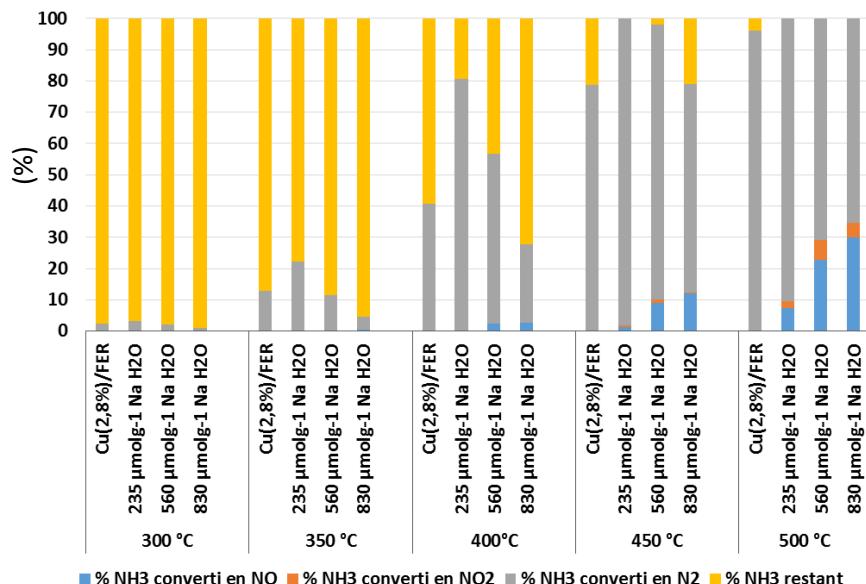


Figure 21 : Impact de la teneur en sodium (en $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), ajoutés par voie aqueuse, sur les propriétés d'oxydation de NH_3 entre 300 et à 500 °C.

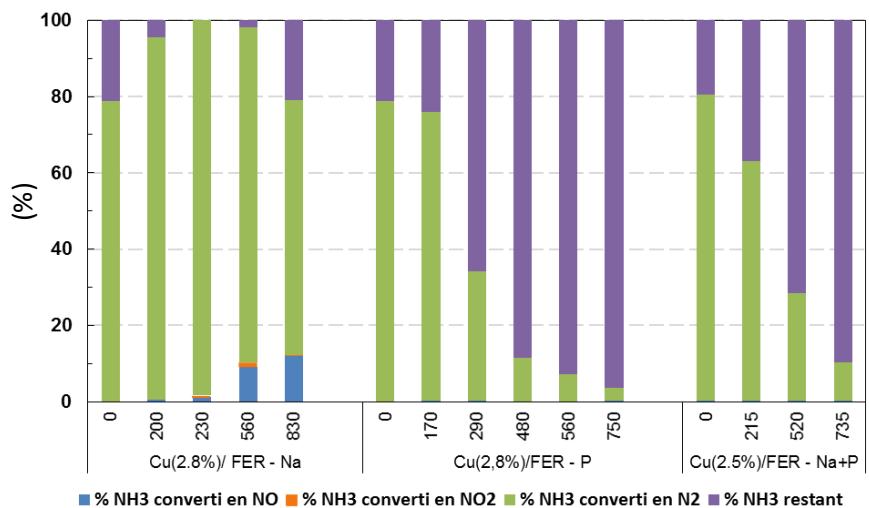


Figure 22 : Impact de la teneur en sodium, phosphore, sodium et phosphore (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$), ajoutés par voie aqueuse, sur les propriétés d'oxydation de NH_3 à 450 °C.

I.4.b. Oxydation de NH_3 des catalyseurs Cu(ER)/FER dont les minéraux ont été imprégnés par voie aqueuse

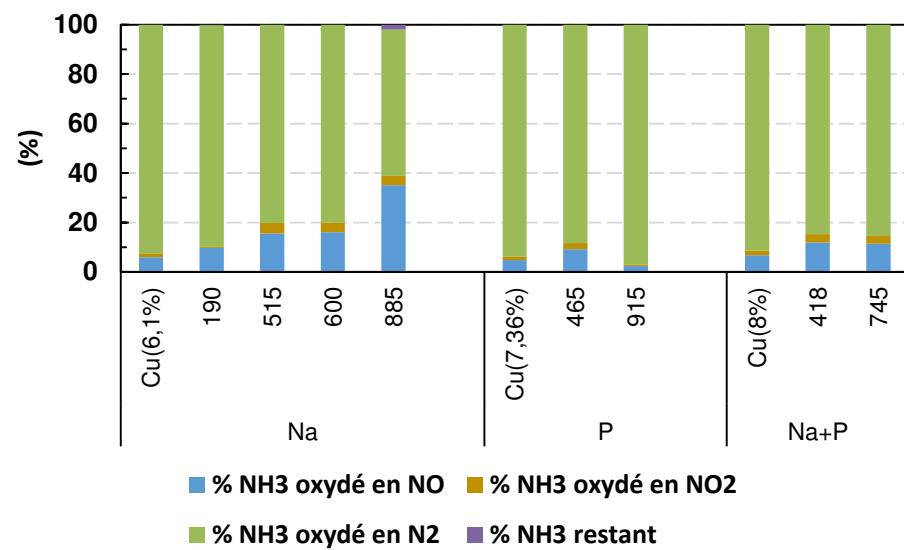


Figure 23 : Impact de la teneur en sodium, phosphore, sodium et phosphore (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$), ajoutés par voie aqueuse, sur les propriétés d'oxydation de NH_3 à 500 °C.

1.4.c. Adsorption de NH₃ en fonction de la température sur les catalyseurs empoisonnés au sodium

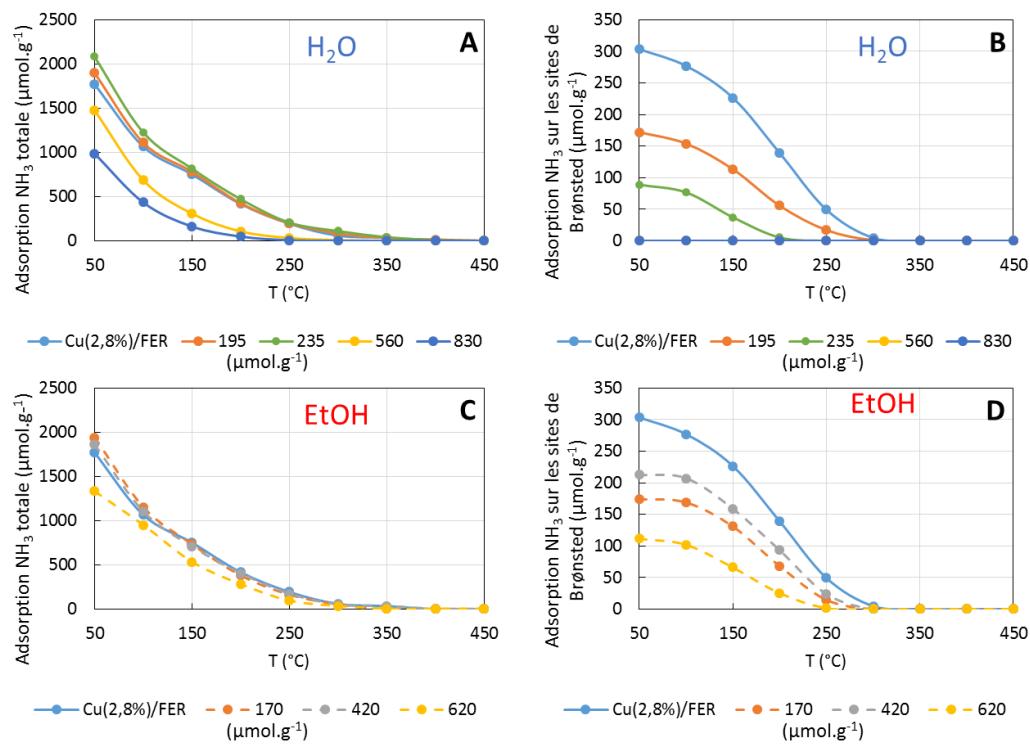


Figure 24 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à différentes températures des catalyseurs Cu(EC)/FER. (A, C) adsorption totale de NH₃, (B, D) adsorption sur les sites de Brønsted, (A, B) imprégnation du sodium par voie aqueuse, (C, D) imprégnation du sodium par voie éthanol.

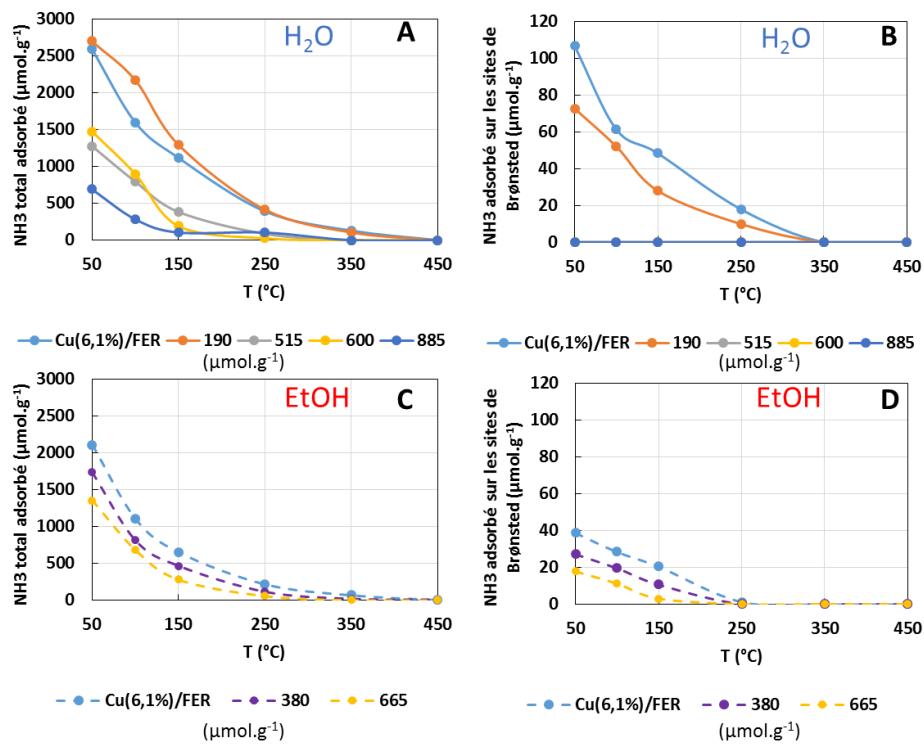


Figure 25 : Adsorption de l'ammoniac suivie par infra-rouge à différentes températures des catalyseurs Cu(ER)/FER. (A, C) adsorption totale d'ammoniac, (B, D) adsorption sur les sites de Brønsted, (A, B) imprégnation du sodium dans l'eau, (C, D) imprégnation du sodium dans l'éthanol.

I.4.d. Activité SCR à 200 °C

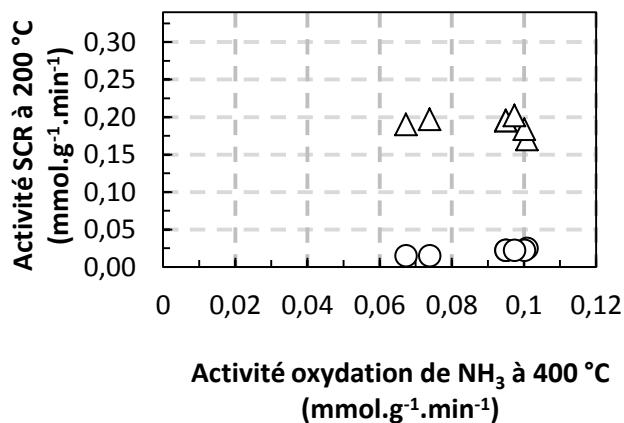


Figure 26 : Activité catalytique à 200 °C de Cu(7,4%)/FER et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction de l'activité d'oxydation de NH₃ lors de l'empoisonnement au phosphore.

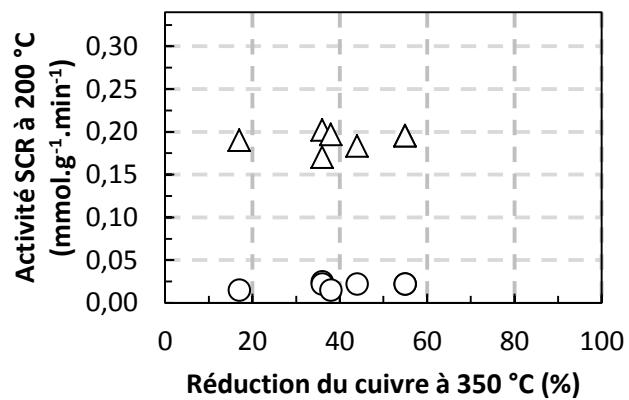


Figure 27 : Activité catalytique à 200 °C de Cu(7,4%)/FER et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction du pourcentage de réduction du cuivre à 350 °C lors de l’empoisonnement au phosphore.

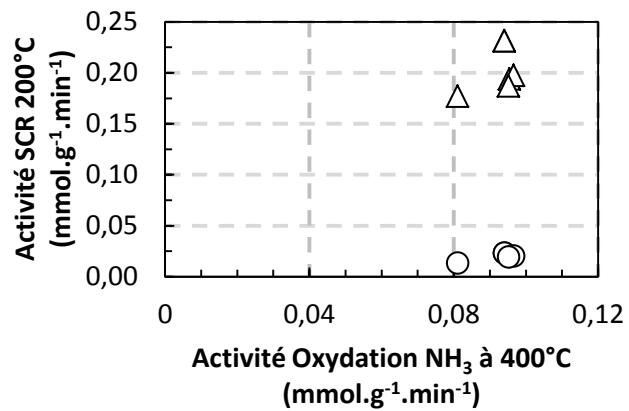


Figure 28 : Activité catalytique à 200 °C de Cu(8,0%)/FER et la relation entre la conversion des NO_x en standard-SCR (○) et en fast-SCR (△) et en fonction de l’activité d’oxydation de NH₃ lors de l’empoisonnement au sodium et phosphore.

Afin de limiter les rejets de polluants dans l'atmosphère par les véhicules, les normes Euro ont été mises en place en Europe à partir des années 1990. Ces normes sont de plus en plus strictes. Par exemple, pour les cas des poids lourds, le maximum d'émission des NO_x a été divisé par cinq lors du passage Euro V (2009) à Euro VI (2014). Parallèlement à cela, certaines flottes captives de poids lourds roulent au 100 % biodiesel. Or, ce carburant contient des minéraux (Na, K, P) qui peuvent interagir avec la ligne de dépollution des gaz d'échappement.

Dans ces travaux, l'étude a porté sur l'impact de Na et P déposés séparément ou simultanément sur des catalyseurs de réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac (NH₃-SCR) à base de zéolithe Ferrierite (FER) contenant du cuivre.

En mettant en relation les activités catalytiques en NH₃-SCR et les différentes caractérisations mises en œuvre avant et après ajout des minéraux, il a été conclu que l'ajout de sodium entraînait une perte d'activité à basse température (< 300 °C) liée à l'empoisonnement des sites acides du catalyseur, et que la perte d'activité à haute température (> 450 °C) est liée à la formation de CuO. Cette formation de CuO est due à un échange entre le cuivre et le sodium lors de l'empoisonnement par voie aqueuse. Pour l'empoisonnement au phosphore, la désactivation à basse température (< 300 °C) apparaît liée à une interaction entre le cuivre et le phosphore. Cette interaction entraîne une augmentation de la température de réduction du cuivre. L'ajout simultané de sodium et phosphore entraîne une désactivation des catalyseurs plutôt similaire à celle du phosphore qu'à celle du sodium.

Mots clés : DeNOx • NH₃-SCR • zéolithe • sodium • phosphore • biodiesel

In order to decrease the air pollution due to vehicles, European legislation have been implemented since the 90's. The European norm are stricter. For example, the NO_x emissions limit for trucks were divided by five between Euro V (2009) and Euro VI (2014). In parallel, some trucks use exclusively 100 % biodiesel. Unfortunately, biodiesel contains some minerals (Na, K, P) which can interact with the exhaust gas post-treatment system.

This work presents the impact of Na and/or P deposits on Selective Catalytic Reduction catalysts with dedicated to the NH₃-SCR process, based on copper/Ferrierite (FER).

By combining the results of NH₃-SCR catalytic activity and characterisations before and after adding minerals, the main parameters of deactivation were highlighted. Sodium deactivation at low temperature (< 300 °C) is due to the decrease of acidity. The deactivation at high temperature (> 450 °C) is due to the formation of copper oxide when sodium was added in water. This formation of CuO results of an exchange of Na and Cu in the exchange positions of the zeolite. Phosphorous addition mainly leads to a catalytic deactivation at low temperature (< 300 °C), the deactivation seems to be linked to Cu-P interaction. This interaction leads to the increase of the reduction temperature of copper. Overall, the simultaneous addition of sodium and phosphorous leads to a decrease of catalytic activity similar to the one with phosphorous alone.

Keywords: DeNOx • NH₃-SCR • zeolite • sodium • phosphorous • biodiesel