

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par

**Aurélien FLURA**

Maître ès Sciences

---

---

## REDUCTION SELECTIVE CATALYTIQUE DES NO<sub>x</sub> PAR DES COMPOSES OXYGENES

---

---

\*\*\*\*\*

Directeur de thèse : Daniel DUPREZ

Co-directeur de thèse : Xavier COURTOIS

\*\*\*\*\*

Soutenue le 01 Juillet 2011 devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

### JURY

#### Rapporteurs :

**Anne GIROIR-FENDLER**, Maître de Conférences, IRCELYON, Lyon

**Patrick DA COSTA**, Professeur des Universités, IJLRA, Paris

#### Examineurs :

**Gérard DELAHAY**, Directeur de Recherche CNRS, ICG, Montpellier

**Xavier COURTOIS**, Maître de Conférences, LACCO, Poitiers

**Fabien CAN**, Maître de Conférences, LACCO, Poitiers

**Daniel DUPREZ**, Directeur de Recherche CNRS, LACCO, Poitiers



# TABLE DES MATIERES

---

Introduction générale .....	9
Chapitre I : Rappels bibliographiques .....	15
<i>I.1. Le moteur Diesel</i> .....	19
<i>I.1.1. Combustion du diesel</i> .....	19
<i>I.1.2. Composition chimique des gaz d'échappement Diesel</i> .....	19
<i>I.2. Polluants : formation et problèmes environnementaux</i> .....	20
<i>I.2.1. Les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>)</i> .....	20
<i>I.2.1.1. Formation des NO<sub>x</sub></i> .....	20
<i>I.2.1.2. Impact des NO<sub>x</sub> sur l'homme et l'environnement</i> .....	21
<i>I.2.2. Les autres polluants</i> .....	22
<i>I.2.2.1. Le monoxyde de carbone (CO)</i> .....	22
<i>I.2.2.2. Les hydrocarbures imbrûlés (HC)</i> .....	22
<i>I.2.2.3. Les particules de suies</i> .....	23
<i>I.3. Traitement des polluants</i> .....	23
<i>I.3.1. Moteur essence à allumage commandé</i> .....	23
<i>I.3.2. Moteur Diesel</i> .....	25
<i>I.4. Traitement des NO<sub>x</sub> en milieu oxydant</i> .....	26
<i>I.4.1. Le piège à NO<sub>x</sub></i> .....	26
<i>I.4.2. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'ammoniac (NH<sub>3</sub>-SCR)</i> .....	27
<i>I.4.3. Réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures (HC-SCR)</i> .....	28
<i>I.4.3.1. HC-SCR sur les systèmes zéolithiques</i> .....	28
<i>I.4.3.1.a. Cu-ZSM-5</i> .....	29
<i>I.4.3.2. HC-SCR sur les catalyseurs platinoïdes supportés sur oxydes</i> .....	31
<i>I.4.3.2.a. -CN et -NCO comme intermédiaires réactionnels</i> .....	31
<i>I.4.3.2.b. Composés C-N</i> .....	32
<i>I.4.3.2.c. Dissociation de NO</i> .....	32
<i>I.4.3.2.d. Formation de N<sub>2</sub>O sur le platine</i> .....	32
<i>I.4.3.3. HC-SCR sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition</i> .....	33
<i>I.4.3.3.a. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	33
<i>I.4.3.3.b. Plasma froid</i> .....	34
<i>I.4.3.3.c. Résistance à l'eau</i> .....	35

1.4.3.3.d. Tolérance au soufre.....	35
I.5. SCR des NO <sub>x</sub> par l'éthanol avec Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
I.5.1. Imprégnation de l'argent sur l'alumine.....	37
I.5.2. Nature des espèces argent déposées sur l'alumine.....	38
I.5.3. Mécanisme de formation de l'azote en EtOH-SCR.....	39
I.5.4. Formation et réactivité des espèces observées en EtOH-SCR.....	40
I.5.4.1. Réactivité de l'éthanol sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
I.5.4.2. Formation et réactivité de l'acétaldéhyde sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
I.5.4.3. Formation et réactivité de CO sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
I.5.4.4. Réactivité de NO sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
I.5.4.5. Formation et réactivité de NO <sub>2</sub> sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
I.5.4.6. Formation et réactivité du nitrométhane sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
I.5.4.7. Formation et réactivité des espèces isocyanates sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>51</b>
II.1. Préparation des catalyseurs.....	54
II.1.1. Préparation des supports à base d'alumine.....	54
II.1.1.1. Synthèse de l'alumine par précipitation.....	54
II.1.1.2. Synthèse de l'alumine par la méthode sol-gel.....	55
II.1.1.3. Synthèse des alumines modifiées.....	56
II.1.1.4. Bilan des supports préparés et utilisés.....	57
II.1.2. Imprégnation de différents éléments sur les supports.....	58
II.1.2.1. Protocole d'imprégnation de l'argent (sur les supports).....	58
II.1.2.2. Imprégnation du platine sur A(1).....	58
II.1.2.3. Préparation de bimétalliques Ag-X/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
II.1.2.4. Ajout de différents éléments (Ba, La, Mg ou Ti) sur l'alumine A(4).....	59
II.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	60
II.2.1. Adsorption – désorption d'azote.....	60
II.2.2. Diffraction des rayons X.....	61
II.2.3. Adsorption de pyridine suivie par infrarouge.....	62
II.2.4. Spectrophotométrie UV-visible sur poudre.....	65
II.2.5. Microscopie électronique à transmission et EDS.....	65
II.2.6. Réduction en température programmée.....	66
II.2.7. Echange isotopique de l'oxygène.....	67
II.2.8. Analyse élémentaire (ICP).....	68

<i>II.3. Test catalytique de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol</i> .....	69
<i>II.3.1. Montage expérimental et mélange réactionnel</i> .....	69
<i>II.3.2. Conditions opératoires</i> .....	71

## Chapitre III. Réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 73

<i>Introduction</i> .....	76
---------------------------	----

<i>III.1. Etudes préliminaires</i> .....	77
------------------------------------------	----

<i>III.1.1. Méthode d'imprégnation de l'argent</i> .....	77
----------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2. Etude de cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir de supports <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> différents</i> .....	78
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1. Caractérisations physico-chimiques et structurales des catalyseurs</i> .....	78
--------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1.a. Propriété texturales des supports <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	78
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1.b. Structure cristalline des supports <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	79
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1.c. Taille et nature des particules d'argent déposées sur <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	80
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1.d. Propriétés acido-basique des supports <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	81
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.1.e. Pureté des supports <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	83
-----------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.2. Tests des catalyseurs en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol</i> .....	83
---------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.1.2.2.a. Importance du pourcentage d'argent déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en test catalytique</i> . 84	
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

<i>III.1.2.2.b. Importance du support <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé en test catalytique</i> .....	84
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2. Etude de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par des ajouts de différents éléments</i> ..	87
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.1. Ajout d'éléments acides ou basiques par imprégnation</i> .....	87
----------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.2. Ajout de métaux de transitions par cohydrolyse</i> .....	88
----------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.3. Ajout du titane dans l'alumine par cohydrolyse</i> .....	89
----------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.4. Ajout du zinc dans l'alumine par cohydrolyse</i> .....	91
--------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.4.1. Structure cristalline des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></i> .....	94
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.4.2. Caractérisation de l'argent déposé sur les supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></i> .....	95
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>III.2.4.3. Propriétés acido-basiques des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></i> .....	101
------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>III.3. Formation d'ammoniac sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	103
---------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>III.4. Limitation de l'émission de NH<sub>3</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	105
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>III.4.1. Tests de catalyseurs Ag/Zn<sub>0,2</sub>X<sub>0,1</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>x</sub> (X = Ce, Nb ou Mg)</i> .....	105
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>III.4.2. Double lit catalytique (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i> .....	107
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>III.5. Tests de bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	110
--------------------------------------------------------------------------------------	-----

<i>Conclusions</i> .....	112
Chapitre IV. Investigations de l'activité de CH <sub>3</sub> CHO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO et NO en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	117
<i>Introduction</i> .....	121
<i>IV.1. Réaction de NO en absence d'hydrocarbures</i> .....	123
<i>IV.1.1. Réaction de NO en phase gaz</i> .....	123
<i>IV.1.2. Réaction de NO en présence de l'alumine</i> .....	123
<i>IV.1.2.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'alumine : dissociation de O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	123
<i>IV.1.2.2. Mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> sur l'alumine</i> .....	124
<i>IV.1.3. Réaction de NO en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	125
<i>IV.1.3.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : effet de H<sub>2</sub></i> .....	125
<i>IV.1.3.2. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : activation de O<sub>2</sub> sur l'argent</i> .....	127
<i>IV.1.3.3. Formation d'azote et influence de l'eau</i> .....	128
<i>IV.2. SCR des NO<sub>x</sub> par CO</i> .....	129
<i>IV.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde</i> .....	129
<i>IV.3.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en phase gaz</i> .....	129
<i>IV.3.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'alumine</i> .....	133
<i>IV.3.2.1. Réaction de l'acétaldéhyde avec NO, influence de la présence de NO<sub>2</sub></i> .....	134
<i>IV.3.2.2. Réaction de l'acétaldéhyde avec les nitrates de surface</i> .....	136
<i>IV.3.2.3. Limitation de la réaction entre NO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CHO à 550°C</i> .....	137
<i>IV.3.2.4. Mécanisme de formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	138
<i>IV.3.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	139
<i>IV.3.3.1. Formation de nitrates monodentés sur l'alumine en présence d'argent</i> .....	140
<i>IV.3.3.2. Limitation de la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	141
<i>IV.3.3.3. Influence de l'eau sur la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	142
<i>IV.3.4. Proposition d'un schéma réactionnel de la CH<sub>3</sub>CHO-SCR</i> .....	143
<i>IV.3.4.1. Proposition d'un schéma réactionnel de formation d'azote</i> .....	143
<i>IV.3.4.2. Application du schéma réactionnel aux résultats catalytiques</i> .....	144
<i>IV.3.4.2.a. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en absence d'eau</i> .....	144
<i>IV.3.4.2.b. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en présence d'eau</i> .....	146
<i>IV.3.4.3. Conclusions</i> .....	147
<i>IV.3.4.3.a. Formation d'azote sur les sites de l'alumine seule</i> .....	147
<i>IV.3.4.3.b. Formation d'azote sur les sites de l'alumine liés à un cluster d'argent</i> .....	148

<i>IV.4. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène.....</i>	<i>150</i>
<i>IV.4.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz .....</i>	<i>150</i>
<i>IV.4.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence d'alumine .....</i>	<i>151</i>
<i>IV.4.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>153</i>
<i>Conclusions.....</i>	<i>157</i>

## Chapitre V. Facteurs limitant la formation d'azote en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 159

<i>Introduction.....</i>	<i>162</i>
<i>V.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gaz.....</i>	<i>163</i>
<i>V.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'alumine.....</i>	<i>166</i>
<i>V.2.1. Décomposition de l'éthanol en présence d'alumine.....</i>	<i>166</i>
<i>V.2.1.1. Réaction de décomposition de l'éthanol sur l'alumine.....</i>	<i>166</i>
<i>V.2.1.2. Sites actifs de l'alumine responsables de la décomposition de l'éthanol.....</i>	<i>166</i>
<i>V.2.1.3. Activation de l'éthanol sur l'alumine à basse température .....</i>	<i>167</i>
<i>V.2.2. Oxydation de l'éthanol en présence d'alumine.....</i>	<i>167</i>
<i>V.2.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine.....</i>	<i>168</i>
<i>V.2.3.1. Formation de l'acétaldéhyde par réaction de NO avec l'éthanol.....</i>	<i>168</i>
<i>V.2.3.2. Inhibition de la déshydratation de l'éthanol sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ajout de NO.....</i>	<i>169</i>
<i>V.2.3.3. Réaction entre les espèces azotées de surface et l'éthanol.....</i>	<i>169</i>
<i>V.2.3.4. Implication de l'acétaldéhyde en EtOH-SCR sur l'alumine.....</i>	<i>171</i>
<i>V.2.3.5. Influence de l'eau sur la réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>172</i>
<i>V.2.3.6. Proposition de schéma réactionnel en EtOH-SCR sur l'alumine.....</i>	<i>172</i>
<i>V.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>173</i>
<i>V.3.1. Décomposition de l'éthanol en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>173</i>
<i>V.3.2. Oxydation de l'éthanol en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>174</i>
<i>V.3.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>175</i>
<i>V.3.3.1. Activité de l'argent en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>175</i>
<i>V.3.3.2. Réaction de l'éthanol avec les espèces azotées sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>177</i>
<i>V.3.3.3. Implications de CH<sub>3</sub>CHO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>177</i>
<i>V.3.3.4. Facteurs limitant la formation de N<sub>2</sub> à basse température en EtOH-SCR.....</i>	<i>178</i>
<i>V.3.3.5. Formation de N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température.....</i>	<i>179</i>
<i>V.3.3.5.a. Formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>180</i>
<i>V.3.3.5.b. Formation d'ammoniac en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>180</i>

V.3.3.5.c. Réaction de SCR des $\text{NO}_x$ par l'éthanol à $550^\circ\text{C}$ .....	181
V.4. Mécanisme EtOH-SCR appliqué aux catalyseurs Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ modifiés ou non. ....	182
V.4.1. Catalyseurs argent supporté sur trois $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ différentes.....	182
V.4.2. Catalyseurs Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ modifiés par des ajouts de zinc.....	184
V.4.3. Catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (X = Cu et Ru).....	188
Conclusions .....	190
Conclusion générale .....	193
Annexe .....	203
Annexe I : Réactivité de l'acétaldéhyde, de l'éthylène et de l'éthanol en phase gaz ....	205
Annexe I.1. Réactivité de l'acétaldéhyde en phase gaz.....	205
Annexe I.2. Réactivité de l'éthylène en phase gaz.....	210
Annexe I.3. Réactivité de l'éthanol en phase gaz .....	211

---

# Introduction générale

---



## Introduction générale

---

Le nombre de véhicules automobile en circulation augmente davantage chaque année. Cette évolution entraîne des problèmes majeurs pour l'environnement, dans la mesure où ces véhicules rejettent du  $\text{CO}_2$ , qui est un gaz contribuant à l'effet de serre et donc au réchauffement planétaire. Les gaz d'échappement automobiles contiennent de plus d'autres polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) et les particules de suies (cas spécifique des véhicules Diesel) qui posent des problèmes environnementaux et humains majeurs. En effet,  $\text{NO}_2$  participe par exemple à la formation d'ozone troposphérique, tandis que CO est un gaz asphyxiant pouvant entraîner la mort à forte dose. Afin de limiter ces rejets de polluants, les constructeurs automobiles ont été obligés d'équiper leurs véhicules de convertisseurs catalytiques. En Europe, les normes EURO fixent les valeurs limites à ne pas dépasser, qui deviennent de plus en plus strictes au cours du temps. La recherche industrielle et universitaire est en constante progression afin de pouvoir répondre aux futures normes. Pour les moteurs fonctionnant à la stœchiométrie redox (moteurs essence), le système catalytique dit « trois voies » permet d'oxyder CO et les hydrocarbures imbrûlés en  $\text{CO}_2$ , ainsi que réduire les  $\text{NO}_x$  en azote simultanément. Cependant, l'émission de  $\text{CO}_2$  doit également être réduite : conformément au protocole de Kyoto (1997), les constructeurs européens se sont engagés à réduire de 8% le niveau des émissions de  $\text{CO}_2$  d'origine automobile à l'horizon 2008/2012 (par rapport à celles de 1990). Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'améliorer le rendement moteur : or, le moteur Diesel travaille en mélange pauvre (excès d'oxygène), ce qui entraîne une meilleure combustion du carburant par rapport à un moteur essence travaillant à la stœchiométrie, et donc une émission de  $\text{CO}_2$  réduite à égale puissance. Malheureusement, le catalyseur trois voies n'est pas actif en réduction des  $\text{NO}_x$  en milieu oxydant. D'autres systèmes de dépollution ont depuis été proposés, dont la réduction sélective catalytique (SCR : *Selective Catalytic Reduction*) des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures (HC-SCR). Parmi ces systèmes, la réduction des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol (EtOH-SCR) sur le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a montré des résultats encourageants, dans la mesure où ce système permet de réduire activement les  $\text{NO}_x$  en azote à partir de  $300^\circ\text{C}$ . Le principal défi de ce système est d'élargir sa fenêtre d'activité vers la température moyenne d'un gaz d'échappement Diesel, *i.e.*  $200^\circ\text{C}$ .

C'est pourquoi le premier objectif de cette thèse a été de modifier le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  afin d'en améliorer l'activité. Le support alumine a été modifié par des ajouts de métaux de

transition (Mn, Fe, Ti et Zn) dans l'optique de modifier ses propriétés acido-basiques. Il est en effet montré dans la littérature que le mécanisme de formation d'azote en EtOH-SCR passe par un nombre important d'intermédiaires réactionnels, qui impliquent à la fois les sites acides et basiques de l'alumine. L'argent est également primordial dans la mesure où il favorise la formation de certains intermédiaires. Ensuite, des paramètres choisis ont été variés tels que le pourcentage atomique de titane ou de zinc ajouté, ou bien la température de calcination du support avant imprégnation de l'argent. Dans un second temps, un deuxième métal (Ir, Ru, Cu, Co, In, Gd, Sc) a été ajouté en plus de l'argent sur l'alumine, toujours dans l'optique d'améliorer l'activité du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température.

Le second objectif de cette thèse est d'étudier le mécanisme de formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Afin de répondre à cet objectif, différents tests (présentés ci-dessous) ont été effectués, et leurs résultats ont été confrontés avec ceux de la littérature afin de proposer un schéma réactionnel détaillé. Il est important de noter que l'éthanol se transforme en acétaldéhyde et éthylène au cours de la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. La réactivité de ces deux composés en SCR des NO<sub>x</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a donc été étudiée dans un premier temps. Dans un second temps, la réaction des NO<sub>x</sub> avec l'éthanol a été étudiée en prenant en compte les conclusions des études effectuées avec l'acétaldéhyde et l'éthylène. Les réactions de SCR des NO<sub>x</sub> avec ces trois réducteurs ont été étudiées en phase gaz, puis en présence d'alumine et du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'observer séparément l'influence de l'alumine et de l'argent sur les tests catalytiques. De plus, le mélange réactionnel a été varié dans les trois configurations citées ci-dessus, afin d'étudier par exemple les réactions de décomposition ou d'oxydation de l'éthanol sur l'alumine seule.

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du contrat de recherche REDNO<sub>x</sub> (REDuction sélective des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures) dont les partenaires industriels sont PSA, IRMA, Rhodia, l'IFP et HUMIREL, ainsi que les laboratoires universitaires de Paris (LRS), Lyon (IRCELYON), Montpellier (ICG), Saint-Etienne (ARMINES) et Poitiers (LACCO).

Finalement, ce manuscrit comporte un **premier chapitre** qui est une étude bibliographique sur les procédés de traitement des NO<sub>x</sub> en milieu oxydant. Le **chapitre II** est consacré à la description des différentes techniques expérimentales et des protocoles utilisés dans cette étude. Ensuite, le **chapitre III** présente les différentes modifications apportées au catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'améliorer son activité en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en dessous de 300°C. Finalement, les **chapitre IV** et **V** étudient les mécanismes de formation de N<sub>2</sub> sur le

catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en EtOH-SCR, et tentent de montrer pourquoi l'activité catalytique est limitée à basse température.



---

## Chapitre I : Rappels bibliographiques

---



## **Chapitre I : Rappels bibliographiques..... 15**

### **I.1. Le moteur Diesel..... 19**

I.1.1. Combustion du diesel..... 19

I.1.2. Composition chimique des gaz d'échappement Diesel..... 19

### **I.2. Polluants : formation et problèmes environnementaux..... 20**

I.2.1. Les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>)..... 20

I.2.1.1. Formation des NO<sub>x</sub>..... 20

I.2.1.2. Impact des NO<sub>x</sub> sur l'homme et l'environnement..... 21

I.2.2. Les autres polluants..... 22

I.2.2.1. Le monoxyde de carbone (CO)..... 22

I.2.2.2. Les hydrocarbures imbrûlés (HC)..... 22

I.2.2.3. Les particules de suies..... 23

### **I.3. Traitement des polluants..... 23**

I.3.1. Moteur essence à allumage commandé..... 23

I.3.2. Moteur Diesel..... 25

### **I.4. Traitement des NO<sub>x</sub> en milieu oxydant..... 26**

I.4.1. Le piège à NO<sub>x</sub>..... 26

I.4.2. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'ammoniac (NH<sub>3</sub>-SCR)..... 27

I.4.3. Réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures (HC-SCR)..... 28

I.4.3.1. HC-SCR sur les systèmes zéolithiques..... 28

I.4.3.1.a. Cu-ZSM-5..... 29

I.4.3.2. HC-SCR sur les catalyseurs platinoïdes supportés sur oxydes..... 31

I.4.3.2.a-CN et -NCO comme intermédiaires réactionnels..... 31

I.4.3.2.b. Composés C-N..... 32

I.4.3.2.c. Dissociation de NO..... 32

I.4.3.2.d. Formation de N<sub>2</sub>O sur le platine..... 32

I.4.3.3. HC-SCR sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition..... 33

I.4.3.3.a. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 33

I.4.3.3.b. Plasma froid..... 34

I.4.3.3.c. Résistance à l'eau..... 35

I.4.3.3.d. Tolérance au soufre..... 35

### **I.5. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol avec Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 36**

I.5.1. Imprégnation de l'argent sur l'alumine..... 37

I.5.2. Nature des espèces argent déposées sur l'alumine..... 38

<u>I.5.3. Mécanisme de formation de l'azote en EtOH-SCR.....</u>	39
<u>I.5.4. Formation et réactivité des espèces observées en EtOH-SCR.....</u>	40
<u>I.5.4.1. Réactivité de l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u>	40
<u>I.5.4.2. Formation et réactivité de l'acétaldéhyde sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</u>	41
<u>I.5.4.3. Formation et réactivité de CO sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</u>	41
<u>I.5.4.4. Réactivité de NO sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</u>	41
<u>I.5.4.5. Formation et réactivité de NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</u>	42
<u>I.5.4.6. Formation et réactivité du nitrométhane sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</u>	43
<u>I.5.4.7. Formation et réactivité des espèces isocyanates sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u>	43

## I.1. Le moteur Diesel

Le moteur Diesel est un moteur inventé par l'ingénieur allemand Rudolf Christian Karl Diesel en 1893 [1, 2]. Ce moteur était conçu à l'origine pour travailler avec des huiles végétales, et non pas du gazole, d'où son nom originel « moteur à huile ».

### I.1.1. Combustion du diesel

Le diesel issu du raffinage du pétrole est composé d'environ 50-65% de paraffines, 20-30% de naphènes et 10-30% d'hydrocarbures aromatiques [3]. Ces composés possèdent entre 10 et 20 atomes de carbones. Sur les moteurs automobiles actuels, le rendement maximum pour un moteur Diesel atteint 42%, contre 36% pour un moteur essence (l'énergie restante est majoritairement dissipée en chaleur) [4]. Cela implique qu'à puissance égale, un moteur Diesel rejettera moins de CO<sub>2</sub> qu'un moteur essence.

### I.1.2. Composition chimique des gaz d'échappement Diesel

La composition d'un gaz d'échappement Diesel varie en fonction du rapport air / carburant fourni au moteur. Le Tableau 1 suivant présente les concentrations moyennes en composés présents dans ces gaz d'échappement.

Tableau 1 : Composition des gaz d'échappement de moteur Diesel.

<b>Composés</b>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	CO	SO <sub>x</sub>	HC	N <sub>2</sub>
<b>Concentration</b>	8	10	10	400	500	800	700	Complément
	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	

Il se forme également des particules (suies), de l'ordre de 75 mg/Nm<sup>3</sup>. Si la combustion du carburant avait lieu de manière idéale, les seuls produits issus de la combustion du carburant seraient CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>. Cependant les temps de contact très courts liés au processus d'oxydation, les défauts d'homogénéité des mélanges carburés ainsi que l'hétérogénéité et les variations rapides de températures empêchent le système d'atteindre l'équilibre thermodynamique idéal [5]. Ces défauts du processus de combustion entraînent la formation d'hydrocarbures imbrûlés (HC), du monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>) et de particules pour les moteurs Diesel. Ces composés font l'objet d'une réglementation européenne visant à limiter leur émission, qui devient de plus en plus sévères avec le temps.

Les concentrations limites tolérées en sortie de moteurs Diesel et essence sont regroupées dans le Tableau 2, à partir de la norme Euro I (1996) à Euro VI (2014) [6].

Tableau 2 : concentrations limites d'émission de polluants des moteurs essence ou Diesel fixées par les normes Euros (de Euro 1 à Euro 6).

Normes Euros		Euro I (1993)	Euro II (1996)	Euro III (2000)	Euro IV (2005)	Euro V (2009)	Euro VI (2014)
Concentration		mg/km	mg/km	mg/km	mg/km	mg/km	mg/km
CO	Essence	2720	2200	2200	1000	1000	1000
	Diesel	2720	1000	640	500	500	500
NO <sub>x</sub>	Essence	-	-	150	80	60	60
	Diesel	-	-	500	250	180	80
HC	Essence	-	-	200	100	100	100
	Diesel	-	-	-	-	-	-
HC + NO <sub>x</sub>	Essence	-	-	-	-	-	-
	Diesel	970	900	560	300	230	170
Particules	Essence GDI	-	-	-	-	5	5
	Diesel	140	100	50	25	5	5

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) n'est pas réglementé au niveau des transports mais fait l'objet d'un engagement de réduction de la part des constructeurs européens.

## I.2. Polluants : formation et problèmes environnementaux

En 2007, 55% des NO<sub>x</sub> émis par l'activité humaine provenait des échappements des moteurs automobiles, contre 45% des activités de combustion industriels, commerciaux ou résidentiels [7]. Dans la nature, les NO<sub>x</sub> sont générés par la foudre [8], ainsi que par l'activité volcanique [9].

### I.2.1. Les oxydes d'azotes (NO<sub>x</sub>)

#### I.2.1.1. Formation des NO<sub>x</sub>

Trois modes de formation des NO<sub>x</sub> sont possibles dans les moteurs thermiques :

**Fuel NO<sub>x</sub>** : lors de la combustion de carburant ayant une forte teneur en azote, NO est formé en tant que radical libre, qui conduit à la formation de N<sub>2</sub>, ou bien NO.

**Prompt NO<sub>x</sub>** : ils sont formés par réaction de radicaux libres carbonés avec l'azote de l'air. La réaction conduit à la formation de composés organiques azotés (HCN, H<sub>2</sub>CN, etc.) qui s'oxydent ensuite en NO<sub>x</sub>.

**Thermal NO<sub>x</sub>** : ils correspondent à la réaction endothermique d'oxydation de l'azote atmosphérique par l'oxygène de combustion. Il s'agit de la voie principale de formation de NO<sub>x</sub> dans les moteurs thermiques.

Les « *thermal NO<sub>x</sub>* » sont formés suivant la réaction I.1 :



Cette réaction est rendue possible par les températures élevées ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) et les fortes pressions créées lors de la combustion du carburant. La formation de NO augmente proportionnellement avec la température et la concentration initiale en oxygène [5].

La formation de NO<sub>2</sub> peut constituer jusqu'à 30% des NO<sub>x</sub> totaux émis dans le cas des moteurs Diesel. Ces derniers sont formés par oxydation rapide du NO à haute température, suivant la réaction I.2 :



NO<sub>2</sub> est ensuite rapidement reconverti en NO suivant la réaction I.3, sauf si celui-ci est trempé par mélange avec un fluide plus froid (points froids dans le moteur).



NO<sub>2</sub> peut également être formé dans la ligne d'échappement lorsque le moteur est à faible régime, par contact prolongé avec l'oxygène [10].

### **I.2.1.2. Impact des NO<sub>x</sub> sur l'homme et l'environnement**

Le monoxyde d'azote NO est un composé radicalaire [11] présent dans l'organisme humain comme neurotransmetteur [12]. Ce dernier peut se dissoudre dans le sang, où il limite la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine lorsqu'il est respiré à fortes doses [13]. Les organes sont alors moins bien oxygénés. Il est toutefois considéré comme un gaz peu toxique, et sa dangerosité réside dans sa capacité à être oxydé en NO<sub>2</sub>.

Le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) est un gaz brun rougeâtre dont l'odeur âcre est déplaisante. Ce dernier pénètre dans les voies respiratoires profondes. Il fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses, notamment chez les enfants. Aux concentrations rencontrées habituellement, le dioxyde d'azote provoque une hyperréactivité bronchique chez les asthmatiques [14].

Le dioxyde d'azote se transforme dans l'atmosphère en acide nitrique, lequel est ensuite emporté par les précipitations (pluies acides) au sol et sur la végétation [15]. Les oxydes d'azote participent également à la formation de l'ozone troposphérique dont ils sont l'un des précurseurs, à l'atteinte de la couche d'ozone stratosphérique et à l'effet de serre [16], ainsi qu'à la formation de *smog* [17].

## I.2.2. Les autres polluants

### I.2.2.1. Le monoxyde de carbone (CO)

La formation de CO intervient comme une étape intermédiaire essentielle du processus d'oxydation des hydrocarbures conduisant à la formation finale de CO<sub>2</sub>. L'émission de CO intervient lorsque la combustion de l'hydrocarbure est incomplète.



Or la vitesse d'oxydation du combustible dépend de la concentration disponible en oxygène, de la température des gaz et du temps disponible laissée aux réactions pour s'accomplir, donc du régime moteur [5]. Ceci implique qu'un moteur Diesel formera moins de CO qu'un moteur essence car il travaille en mélange pauvre (excès d'oxygène).

Le monoxyde de carbone est un gaz asphyxiant très toxique, qui se fixe sur l'hémoglobine préférentiellement à l'oxygène. Il empêche ainsi le transport d'oxygène vers les tissus [18]. Une concentration de 0,1% de CO dans l'air tue une personne en une heure, tandis que 10% tue immédiatement.

### I.2.2.2. Les hydrocarbures imbrûlés (HC)

L'émission des hydrocarbures imbrûlés provient de la combustion incomplète du carburant. Contrairement à CO et aux NO<sub>x</sub> qui se forment en phase homogène à haute température au sein du fluide, ces derniers proviennent plutôt d'effets hétérogènes dans le mélange et au voisinage des parois, donc à température plus basse. Ces HC sont composés d'hydrocarbures variés : paraffiniques, oléfiniques, acétylénique, aromatiques [5]. Leurs effets sur l'environnement et l'homme dépendent de leur nature : certains sont cancérigènes comme le benzène, ou participe à la formation d'ozone troposphérique comme les COV (composés organiques volatiles).

### I.2.2.3. Les particules de suies

Le terme « particule » concerne, en général, les aérosols créés par la dispersion dans l'air de solides et liquides atomisés, poudres ou gouttelettes et implique donc les termes de poussières, fumées, suies, brumes, brouillard, *smog* [5]. On distingue les particules « en suspension » (taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ ) des particules plus grosses, qui ont tendance à retomber rapidement près de leur source d'émission. Les particules sont dangereuses pour la santé car elles favorisent le développement du cancer du poumon [19].

La partie suivante introduit les solutions envisagées pour réduire l'émission de ces polluants en sortie des moteurs thermiques.

## I.3. Traitement des polluants

### I.3.1. Moteur essence à allumage commandé

Des systèmes nommés pot catalytiques ont été ajoutés dès 1992 en France en sortie des moteurs essence, afin de limiter l'émission de polluants. Le fonctionnement de ces pots catalytiques est schématisé Figure 1.

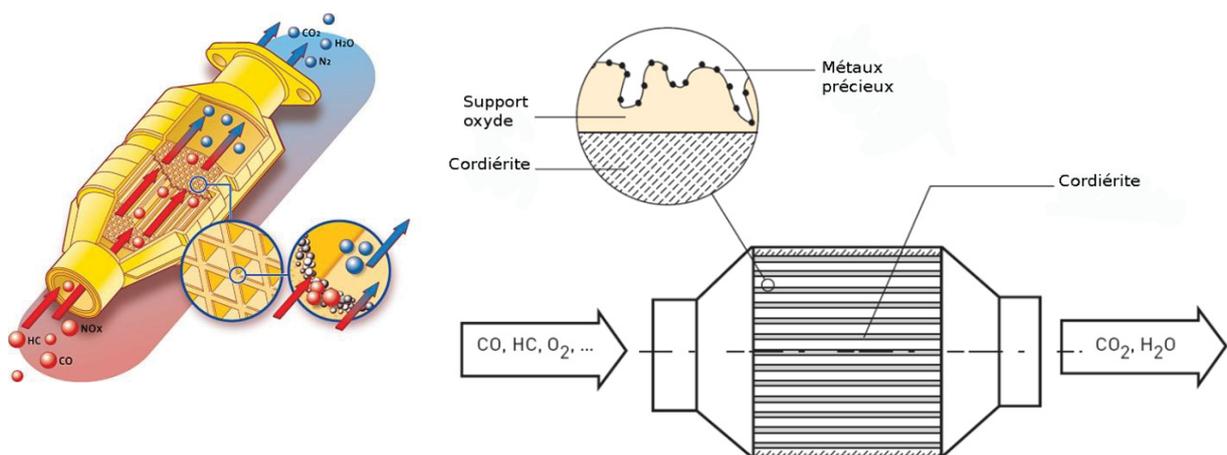


Figure 1 : Pot catalytique et principe de fonctionnement.

Ce pot catalytique est constitué d'une chambre en acier inoxydable, remplie par une structure en céramique (cordiérite) de type « nid d'abeille », à travers laquelle circulent les gaz d'échappement. Cette structure, également appelée monolithe, est constituée de multiples canaux recouverts d'une fine couche de catalyseur TWC (*three-way catalyst*), qui active la

transformation des gaz d'échappement en produits non nocifs. Le catalyseur TWC tient son nom du fait qu'il est capable de transformer les trois polluants ( $\text{CO}$ , HC et  $\text{NO}_x$ ) simultanément. Ce catalyseur est composé d'un support alumine stabilisée avec La et Ba sur lequel est dispersé des métaux précieux (Pt, Pd et/ou Rh). De la cérine est également ajoutée pour ses propriétés redox, ainsi que pour augmenter la dispersion des métaux précieux. La zone optimale d'utilisation du catalyseur TWC, appelée « fenêtre de travail », correspond à des conditions proches de la stœchiométrie (rapport air/carburant égal à 14,7 ;  $R = 1$  (Figure 2)). Pour pouvoir travailler dans cette fenêtre, le système complet comprend une sonde de détection d'oxygène à base de zirconium (sonde  $\lambda$ ) et une unité de commande électronique. Cette dernière reçoit un signal de la sonde de détection d'oxygène contenu dans le gaz et maintient le rapport air / combustible du moteur essence au point stœchiométrique.

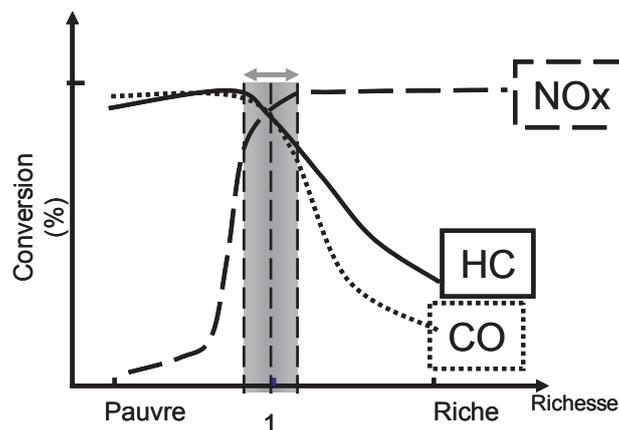
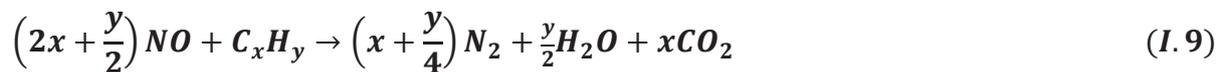


Figure 2 : Conversion des différents polluants en fonction de la richesse du mélange gazeux

Si la proportion d'air est trop grande, le moteur essence fonctionne en mélange pauvre (mélange oxydant, ce qui est le cas par exemple en phase de décélération), l'oxydation du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et des hydrocarbures (HC) est favorisée (réactions I.5 et I.6) mais la réduction des  $\text{NO}_x$  devient difficile. Au contraire, si la proportion de carburant est trop grande, le moteur fonctionne en mélange riche (mélange réducteur, par exemple en phase d'accélération, ou lors des démarrages à froid), la réduction des  $\text{NO}_x$  est favorisée (réactions I.7, I.8 et I.9), au contraire des réactions d'oxydation.



### I.3.2. Moteur Diesel

Le moteur Diesel travaille, de par sa conception, en mélange pauvre (excès d'oxygène). Dans ces conditions, un meilleur rendement est obtenu et la formation de  $CO_2$  est diminuée par rapport à un moteur essence. Cependant, la Figure 2 montre qu'en mélange pauvre, la conversion des  $NO_x$  est très faible sur le catalyseur TWC. Dans l'optique actuelle de réduction des émissions de  $CO_2$ , les moteurs travaillant en mélange pauvre (moteur Diesel, et moteur essence spécifique) rencontrent un intérêt grandissant. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherches ont été effectués afin de proposer des systèmes catalytiques capables de réduire les  $NO_x$  en milieu oxydant. Des solutions existent pour éliminer les HC, CO et particules en sortie des moteurs Diesel, et sont rappelés ci-dessous.

**Traitement des HC et CO :** l'oxydation de CO et des HC en  $CO_2$  est effectuée par un catalyseur d'oxydation (DOC, *Diesel Oxidation Catalyst*) [20] contenant généralement du platine.

**Traitement des particules :** les particules sont piégées par un filtre à particules (FAP) : il s'agit d'un monolithe dont les canaux (de type nid d'abeille) sont bouchés alternativement en entrée et en sortie du filtre, afin de forcer le passage des gaz à travers les parois poreuses du filtre et ainsi collecter les particules. Ce système ne retient cependant pas les plus fines particules (dont le diamètre est inférieur à celui des pores des parois), qui sont également les plus cancérigènes. Périodiquement, ces particules sont éliminées par injection de carburant dans le FAP qui entraîne un exotherme permettant la combustion des suies.

**Traitement des  $NO_x$  :** Une des premières voies d'exploration a été de réduire les émissions de  $NO_x$  à la source, c'est-à-dire au niveau du moteur. Le principe est de faire recirculer une partie des gaz d'échappements dans le moteur, par l'intermédiaire de la vanne EGR (*Exhaust*

*Gas Recirculation*) : ce système diminue la concentration en oxygène disponible pour la combustion du carburant, et permet ainsi de former moins de  $\text{NO}_x$ . Ce système a toutefois ses limites puisque diminuer la quantité d'oxygène entraîne également la formation supplémentaire de suies (particules), CO et HC supplémentaire, pouvant conduire à un encrassement du moteur. De plus, ce système seul ne permet pas de satisfaire aux normes actuelles de dépollution, ce qui impose le traitement catalytique des gaz d'échappement Diesel.

La partie suivante développe les solutions de traitement des  $\text{NO}_x$  en sortie de moteur Diesel, qui sont toutes basées sur des systèmes catalytiques. Quelles que soient la solution proposée, le catalyseur associé doit être capable de résister à la présence d'eau et de  $\text{SO}_2$ , présent dans les gaz d'échappement de moteur Diesel.

## I.4. Traitement des $\text{NO}_x$ en milieu oxydant

### I.4.1. Le piège à $\text{NO}_x$

Le piège à  $\text{NO}_x$ , où concept NSR (pour *NO<sub>x</sub> Storage Reduction*) a été développé par Toyota dans les années 1990 [21]. Le principe de ces catalyseurs est illustré Figure 3.

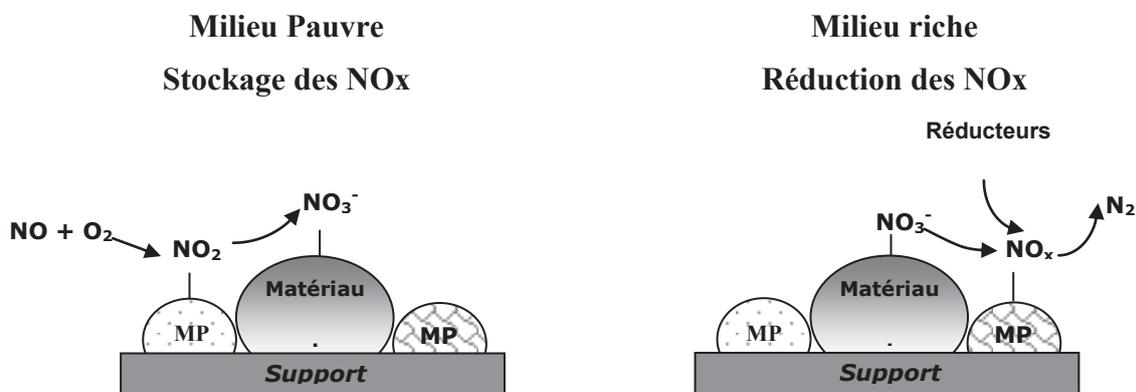


Figure 3 : Fonctionnement schématique d'un catalyseur piège à  $\text{NO}_x$  ; MP : métaux précieux, MS : matériau de stockage [22].

Le premier temps consiste en un stockage des  $\text{NO}_x$  en milieu pauvre (excès d'oxygène) sur un matériau de stockage (oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux) sous forme de nitrates principalement. Cette étape est périodiquement suivie d'une phase de réduction par passage en milieu riche de courte durée (injection de carburant). Dans la pratique, pour les moteurs Diesel, les pièges à  $\text{NO}_x$  doivent être couplés à un filtre à particules. Ce système

(NSR + filtre à particule) peut atteindre une efficacité très importante : 93 % des NO<sub>x</sub> et 98 % des particules sont éliminés. Pour les véhicules essence à mélange pauvre, les pièges à NO<sub>x</sub> sont couplés à un catalyseur trois-voies. Ce système n'est toutefois pas exempt de défaut : l'utilisation de métaux précieux, notamment le rhodium, entraîne des surcoûts importants de fabrication. La phase de réduction des NO<sub>x</sub> conduit à une surconsommation de carburant, et ce système est sensible au soufre. Les principaux défis à relever pour ce système sont d'améliorer les capacités de stockage et la résistance à l'empoisonnement par le soufre du catalyseur, ainsi qu'améliorer plus spécifiquement la stabilité thermique du matériau de stockage.

D'autres solutions ont donc été envisagées, qui consistent à réduire les NO<sub>x</sub> en milieu oxydant en continu. Cette technologie est nommée SCR, pour *Selective Catalytic Reduction* : elle nécessite l'injection de réducteur en continu dans les gaz d'échappement. Les réducteurs envisagés sont les suivants : l'ammoniac, des hydrocarbures tels que le propène, ou bien des hydrocarbures oxygénés tel que l'éthanol, qui sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### **I.4.2. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'ammoniac (NH<sub>3</sub>-SCR)**

Cette solution consiste à réduire sélectivement les NO<sub>x</sub> en azote, par injection continue de NH<sub>3</sub> en présence d'un catalyseur. Cette technique est actuellement appliquée à la dépollution de sources fixes (usines électriques par exemple) [23, 24], ainsi qu'en sortie des moteurs Diesel de poids lourds. Lorsque NO est majoritaire (par rapport à NO<sub>2</sub>) dans le mélange gazeux, la réaction (I.10), dite « *standard SCR* » est favorisée :



Lorsque NO et NO<sub>2</sub> sont en mélange équimolaire, la vitesse de réaction de réduction des NO<sub>x</sub> par l'ammoniac est augmentée à basse température. Cette réaction est dite de « *fast* » SCR :



Finalement, quand NO<sub>2</sub> est majoritaire, la réaction (I.12) est observée :

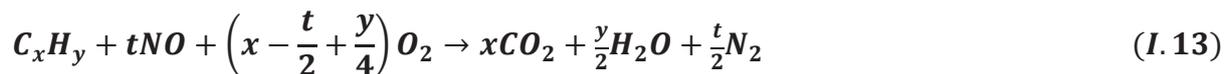


Les catalyseurs usuels en NH<sub>3</sub>-SCR sont des oxydes de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) supportés sur TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> [25].

L'ammoniac n'est pas directement embarqué sur les véhicules pour plusieurs raisons : ce composé est corrosif et pose des problèmes de stockage ; ses vapeurs sont de plus susceptibles de provoquer des brûlures aux niveaux des yeux ainsi qu'aux muqueuses. L'ammoniac est donc obtenu par décomposition thermique de l'urée à 180°C, qui est stockée dans un réservoir additionnel. L'urée est commercialisée sous l'appellation Adblue. Cette solution pose un certain nombre d'inconvénients : l'urée a tendance à polymériser et recristalliser dans les conduites en présence de points froids, pouvant provoquer une obstruction, ainsi que l'émission non contrôlée d'ammoniac. La température de gélification de l'additif Adblue est de -11°C, ce qui limite son utilisation dans les pays nordiques. Ensuite, la mise en œuvre de cette technologie est coûteuse. En plus du réservoir additionnel, ainsi que de l'injecteur qui doit garantir une atomisation optimale de l'ammoniac, la quantité d'urée injectée dans la ligne d'échappement doit être calculée à chaque instant par une unité de contrôle. La géométrie et la longueur de la ligne d'échappement, ainsi que le placement de l'injecteur doivent être optimisés pour garantir une homogénéisation de l'ammoniac dans les gaz d'échappements en amont du catalyseur.

### I.4.3. Réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures (HC-SCR)

Iwamoto *et al.* [26, 27] ainsi que Held *et al.* [28] ont montré en 1990 que le catalyseur zéolithique Cu-ZSM-5 est capable de promouvoir la réduction de NO avec des hydrocarbures (alcane et alcène) en présence d'oxygène, suivant la réaction I.13 :



Jusqu'alors, NH<sub>3</sub> était considéré comme étant le seul réducteur actif en SCR. Les gaz d'échappements des moteurs Diesel contenant des HC imbrûlés, de nombreuses études ont été conduites pour vérifier l'activité de Cu-ZSM-5 en réduction des NO<sub>x</sub>. D'autres systèmes catalytiques ont également été testés, qui peuvent être divisés en fonction de leur nature : zéolithe, métaux précieux ou oxydes métalliques. De nombreux réducteurs ont également été étudiés (méthane, propane, propène, décane, etc.).

#### I.4.3.1. HC-SCR sur les systèmes zéolithiques

Les zéolithes échangées avec des cations métalliques constituent la famille de catalyseur la plus étudiée en HC-SCR. De nombreux paramètres ont été variés afin d'obtenir la meilleure activité possible, telle que la structure de la zéolithe, la nature du métal échangé, le type de

réducteur utilisé et la mode de préparation [29].

Il est reconnu que la structure zéolithique optimale dépend du réducteur utilisé, ainsi que de la nature du cation échangé : par exemple, le catalyseur H-ZSM-5 est actif avec le méthanol et l'éthanol [30], tandis que Ga-ZSM-5 [31, 32] et Co échangée sur les zéolithes ZSM-5 [33], MOR [33, 34] et ferrierites [35, 36] sont actifs avec le méthane. Gopalakrishnan *et al.* [37] ont comparé l'activité propane-SCR à 400°C de plusieurs zéolithes échangées avec 1% de cuivre : Les auteurs ont montrés que Cu-ZSM5 est la plus active (R = 90%), suivie de Cu-MOR (R = 63%), tandis que Cu-X et Cu-Y sont très peu actives (R < 10%). Hirabayashi *et al.* [38] ont comparé l'activité en éthylène-SCR de Pt-ZSM-5, Cu-ZSM-5 et Fe-MOR aux températures inférieures à 300°C. Ils ont montré que le catalyseur contenant du platine est le plus actif.

La méthode de préparation est également primordiale : dans le cas du catalyseur Cu-ZSM-5, Chajar *et al.*[39] ont montré que ce dernier est plus actif en propane-SCR lorsque Cu est échangé avec les ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  de la zéolite, par comparaison avec des catalyseurs préparés par imprégnation ou précipitation de Cu.

Bien que les systèmes zéolithiques soient les formulations les plus actives à basse température, ces derniers se désactivent en condition hydrothermale, ainsi qu'en présence de  $\text{SO}_2$  [40]. Des progrès ont toutefois été effectués au cours des dernières années [41-43].

Afin d'illustrer les problématiques liées aux systèmes zéolithiques, le cas spécifique du catalyseur Cu-ZSM-5 a été développé ci-dessous.

#### 1.4.3.1.a. Cu-ZSM-5

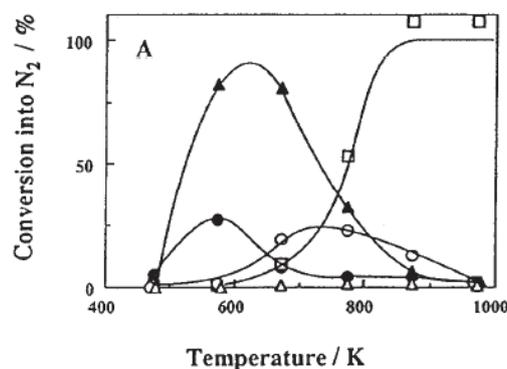


Figure 4 : Influence de la concentration en oxygène et propène sur la conversion de NO en N<sub>2</sub>. (○) : NO 1000 ppm ; (Δ) : NO 1000 ppm, O<sub>2</sub> 1% ; (□) : NO 1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 166 ppm ; (●) : NO 1000 ppm, O<sub>2</sub> 1%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 166 ppm ; (▲) : NO 1000 ppm, O<sub>2</sub> 1%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1000 ppm [44].

Le propène, l'éthylène et le propane sont des réducteurs sélectifs sur ce catalyseur, contrairement à CO, H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> [45]. De nombreux paramètres influencent la conversion de NO en N<sub>2</sub> sur Cu-ZSM-5.

Iwamoto *et al.* [44] ont montré que la réduction des NO<sub>x</sub> par le propène est active à basse température (Figure 4) uniquement en présence de O<sub>2</sub> et du réducteur. L'oxygène active la réaction de propène-SCR jusqu'à 500°C, mais cette dernière diminue aux températures supérieures due à l'oxydation non-sélective du propène. Ensuite, Sato *et al.* [46] ont montré que le taux d'échange optimal de Cu en propène-SCR est compris entre 80% et 100% (Figure 5).

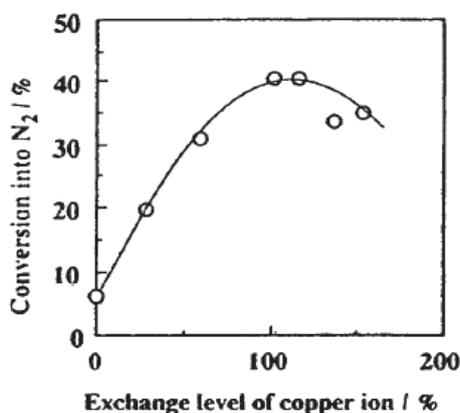


Figure 5 : Influence du pourcentage d'échange de Cu sur la conversion de NO en N<sub>2</sub>.

Finalement, Radtke *et al.* [47] ont montré que NO n'est pas uniquement transformé en azote au cours des réactions de propène et éthylène-SCR, mais que d'autres produits azotés tels que N<sub>2</sub>O, HCN et HCNO sont formés. Les sites actifs de Cu-ZSM-5 ont été attribués au cuivre : les cations Cu<sup>+</sup> ont été proposés (XANES [48], FTIR [49]), ainsi que Cu<sup>2+</sup> (ESR [50], FTIR [51]).

Les tests sur bancs moteur de Cu-ZSM-5 [52, 53] ont montré que ce catalyseur a toutefois ses limites : celui-ci se désactive en présence d'eau à haute température (T > 600°C) [54]. Tanabe *et al.* [54] et Matsumoto *et al.* [55] ont attribués cette désactivation à une déalumination partielle de la zéolithe : les ions Cu migrent alors vers des sites non accessibles par NO ou le réducteur. D'autres auteurs ont proposé que les ions Cu s'agglomèrent (frittage) en des particules de CuO [56] ou Cu<sup>0</sup> [57] non actives en SCR.

Le mécanisme de formation de N<sub>2</sub> en HC-SCR sur les catalyseurs zéolithiques dépend du

réducteur utilisé, ainsi que du catalyseur. Les auteurs s'accordent pour montrer que le mécanisme passe par la formation d'un composé mixte C-N, qui conduit à la formation de N<sub>2</sub> [58-60].

La HC-SCR n'est toutefois pas limité aux catalyseurs zéolithiques : la partie suivante traite de l'activité de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur des oxydes.

#### I.4.3.2. HC-SCR sur les catalyseurs platinoïdes supportés sur oxydes

L'activité des systèmes platinoïdes supportés sur oxydes dépend du support ainsi que du métal utilisé, mais également du réducteur [61-65]. La Figure 6 montre par exemple que Pt/SiO<sub>2</sub> est plus actif en propène-SCR que Pd/SiO<sub>2</sub>, ou bien Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

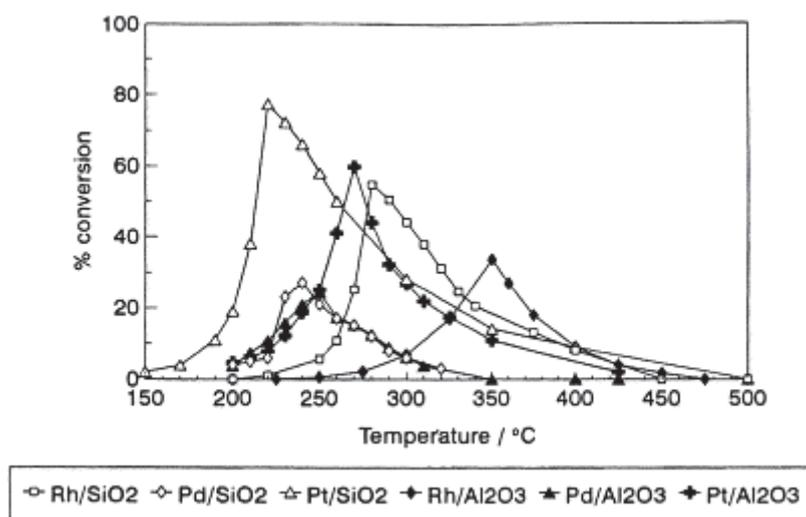


Figure 6 : Activité des catalyseurs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> supportés avec 1%pds en Rh, Pd ou Pt [65].

L'iridium a également été largement étudié [62, 66-68], car celui-ci est plus actif et sélectif que le platine à haute température. Le platine demeure toutefois le métal le plus étudié, et les mécanismes détaillés ci-dessous traitent de la formation de N<sub>2</sub> sur ce métal :

##### I.4.3.2.a. -CN et -NCO comme intermédiaires réactionnels

De nombreuses études ont mis en évidence la formation d'espèces -CN et -CNO sur les platinoïdes en conditions réactionnelles [63, 69-73]. Cependant, il n'existe pas d'études cinétiques montrant clairement que la vitesse de disparition de ces espèces correspond à la vitesse de formation de N<sub>2</sub>. Il a par contre été mis en évidence que -NCO est hydrolysé en ammoniac en présence d'eau [70, 74], et que NH<sub>3</sub> peut réagir avec les NO<sub>x</sub> pour former N<sub>2</sub>.

### I.4.3.2.b. Composés C-N

La formation de composés mixtes C-N a été mise en évidence. Il a été proposé que le propène peut être réduit par  $\text{NO}_2$  [45, 63, 75, 76] ou bien des nitrites / nitrates de surface [45, 77] pour conduire à la formation d'espèces mixtes C-N, qui peuvent ensuite réagir avec les  $\text{NO}_x$  pour former  $\text{N}_2$ .

### I.4.3.2.c. Dissociation de NO

Le mécanisme de dissociation de NO conduisant à la formation de  $\text{N}_2$  sur le platine est similaire à celui proposé pour le catalyseur TWC.

La Figure 7 illustre ce mécanisme.

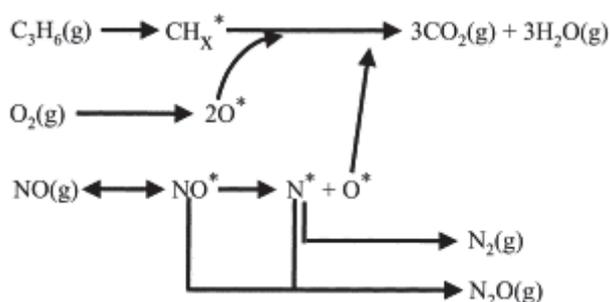


Figure 7 : Mécanisme proposé en propène-SCR sur Pt. (\*) représente un site actif.

Burch *et al.* [78] ont les premiers mis en évidence ce mécanisme, qui a par la suite été démontré par des mesures cinétique [79, 80], des modélisations mathématiques [81-83], ainsi que des expériences d'échange isotopique [84]. NO est dissocié sur  $\text{Pt}^0$ , et  $\text{N}_2$  est ensuite désorbé.  $\text{O}_2$  n'est cependant pas émis, et l'adotome  $-\text{O}$  empoisonne progressivement le platine : ce dernier n'est plus actif en dissociation de NO lorsqu'il est totalement oxydé. Le réducteur (propène,  $\text{H}_2$  ou CO) permet de réduire le platine en réagissant avec ces adatoms d'oxygènes, restaurant ainsi les sites de dissociation de NO.

### I.4.3.2.d. Formation de $\text{N}_2\text{O}$ sur le platine

La réaction de propène-SCR sur le platine conduit à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ , en parallèle avec celle de  $\text{N}_2$ . Dans un premier temps, la question s'est posée de savoir si ce dernier est un intermédiaire de la formation de  $\text{N}_2$ . Il a été montré que la réaction de transformation de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  est très lente sur Pt, et particulièrement en présence d'eau [85-87]. Rottlander *et al.* [75] ont montré cependant que la réaction est possible. Burch *et al.* [81, 82, 84] ont alors

proposé qu'une espèce intermédiaire semblable à  $N_2O$  chimiquement (mais pas électroniquement) pouvait conduire à la formation de  $N_2$ . Cette espèce est illustrée sur le schéma de formation de  $N_2$  et  $N_2O$  à partir de NO présenté Figure 8.

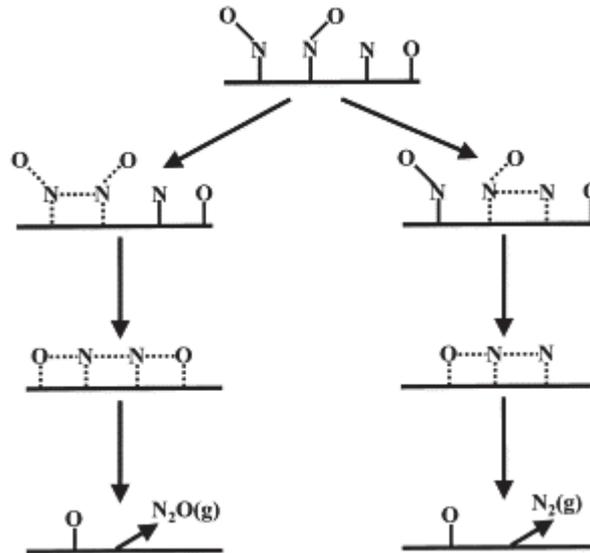


Figure 8 : Formation de  $N_2$  et  $N_2O$  par dissociation de NO sur Pt.

Cependant, Denton *et al.* [88] ont montré que la réaction de formation de  $N_2$  à partir de  $N_2O$  n'est plus active lorsque la concentration en  $O_2$  est supérieure à 2% : celle-ci n'est donc pas active avec un mélange représentatif d'un échappement de moteur Diesel.

Finalement, la partie suivante traite de l'activité en HC-SCR des catalyseurs à base de métaux non « nobles » déposés sur des oxydes de métaux de transitions.

#### I.4.3.3. HC-SCR sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition

Hamada *et al* [76, 89] ainsi que Bethke *et al.* [90] ont montré que certains supports oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ) imprégnés avec Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In ou Ag sont actifs en HC-SCR. Comme observé avec les systèmes zéolithiques, l'activité catalytique dépend du couple catalyseur / réducteur utilisé.  $SiO_2$  n'est pas actif, mais peut être utilisé pour supporter d'autres métaux, ou bien modifier des oxydes tels que l'alumine [76]. La nature du métal est également importante, comme l'illustre l'étude ci-dessous du catalyseur  $Ag/Al_2O_3$ .

##### I.4.3.3.a. $Ag/Al_2O_3$

L'alumine a été testée seule en propène-SCR (NO 500 ppm,  $C_3H_6$  500 ppm,  $O_2$  2,5% complété avec He pour une VVH de  $50000\text{ h}^{-1}$ ), ainsi qu'imprégnée avec 1,2% et 10%

d'argent [91]. Les tests ont montré que l'alumine est active en formation de  $N_2$  à partir de  $400^\circ\text{C}$  ; l'ajout de 1,2% d'argent permet d'augmenter l'activité à basse température (dès  $350^\circ\text{C}$ ), tandis que l'ajout de 10% d'argent conduit à la formation de  $N_2O$  dès  $150^\circ\text{C}$ . Bogdanchikova *et al.* [92] ont montré qu'ajouter 10% massique d'argent sur l'alumine conduit à la formation de grosses particules d'argent métalliques. Ces dernières favorisent la dissociation de  $NO$ , suivi de la recombinaison de l'adotome d'azote ainsi créé avec un autre adotome d'azote (conduisant à la formation de  $N_2$ ), ou bien avec  $NO$  (conduisant à la formation de  $N_2O$ ). Par contre, lorsque 1,2% massique d'argent sont imprégnés sur l'alumine, le métal est majoritairement dispersé sous forme d'ions  $Ag^+$  ou clusters  $Ag_n^{\delta+}$  en interaction forte avec le support [93, 94] : ces espèces seraient donc active en SCR.

D'un point de vue cinétique, Djéga-Mariadassou *et al* [95] ont proposé un mécanisme trifonctionnel qui schématise les étapes de réaction des  $NO_x$  avec un réducteur de type HC, conduisant à la formation d'azote en mélange pauvre.

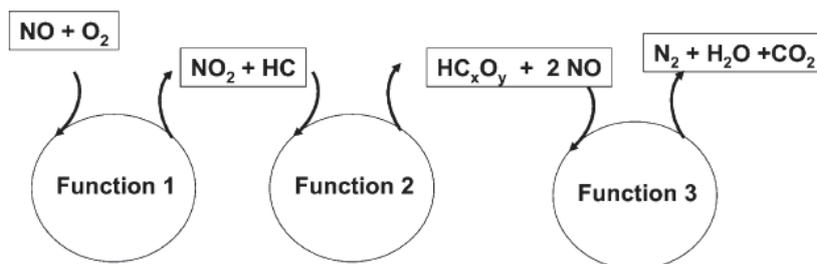


Figure 9 : Schéma du mécanisme trifonctionnel de réduction des  $NO_x$  par des hydrocarbures.

La formation d'azote en HC-SCR est liée dans un premier temps à l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$  ;  $NO_2$  est ensuite capable d'activer le réducteur, et ce réducteur activé peut réagir avec  $NO$  pour conduire à la formation d'azote. Les sites réactionnels du catalyseur auxquels correspondent ces fonctions n'ont toutefois pas été clairement définis. Ce mécanisme montre toutefois que l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$  est une des premières étapes conduisant à la formation de  $N_2$ . Des systèmes de plasma froid ont été étudiés afin d'améliorer cette étape en particulier.

#### 1.4.3.3.b. Plasma froid

Deux électrodes produisent un champ électrique dans les gaz d'échappement, qui favorise l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$ . Ce dernier peut ensuite réagir avec un réducteur (propène,

ammoniac) sur un catalyseur situé en aval pour conduire à la formation de  $N_2$ . Cette méthode entraîne cependant l'oxydation non sélective du réducteur en parallèle, et l'activité  $DéNO_x$  dépend directement du catalyseur utilisé. Le gain apporté par le plasma est observée lorsque les catalyseurs sont plus actifs avec  $NO_2$  que  $NO$  pour conduire à la formation de  $N_2$  ( $\gamma-Al_2O_3$  en propène-SCR par exemple) [96].

Finalement, l'influence des deux principaux facteurs de désactivations des catalyseurs en HC-SCR (l'eau et  $SO_2$ ) est développée ci-dessous.

#### *1.4.3.3.c. Résistance à l'eau*

La présence d'eau dans le mélange réactionnel limite l'activité SCR des oxydes lorsque des alcanes légers (méthanol, éthane, etc) ou bien des alcènes (éthylène, propène) sont utilisés comme réducteur ; cette inhibition est toutefois réversible, puisque retirer l'eau du mélange réactionnel permet de retrouver l'activité initiale [97]. L'eau doit entrer en compétition d'adsorption sur les sites actifs des catalyseurs avec un ou plusieurs intermédiaires réactionnels. La stabilité thermique de ces oxydes est cependant bien supérieure à haute température à celle des systèmes zéolithiques [98, 99]. De plus, Haneda *et al.* [100] ont montré que dans le cas spécifique du catalyseur  $In_2O_3/Ga_2O_3/Al_2O_3$ , l'ajout de 10% d'eau améliore l'activité en propène-SCR. Deux raisons ont été évoquées : l'eau diminuerait la concentration d'espèces carbonées bloquant les sites actifs du catalyseur, et limiterait la combustion non-sélective du propène en  $CO_2$ . Des conclusions similaires ont été tirées par Shimizu *et al.* [98] pour la réduction des  $NO_x$  par le n-octane sur  $Ag/Al_2O_3$ .

#### *1.4.3.3.d. Tolérance au soufre*

Les gaz d'échappement des moteurs à combustion peuvent contenir du soufre, pour des concentrations allant de 10 à plusieurs centaines de ppm. La résistance de ces supports oxydes au soufre a été étudiée [99].  $SO_2$  est connu pour réagir avec  $O_2$  en surface des supports oxydes pour conduire à la formation de sulfates  $SO_4^{2-}$ , stables thermodynamiquement en condition réactionnelle [101, 102]. La sulfatation de l'alumine a des effets sur l'activité en SCR des  $NO_x$  qui dépendent de la concentration en  $SO_2$  dans le mélange réactionnel, ainsi que du réducteur utilisé. Ainsi, il a été montré en SCR des  $NO_x$  par le propène que 1000 ppm de  $SO_2$  désactive significativement l'activité du catalyseur  $Co/Al_2O_3$  [103], contrairement à 30 ppm de  $SO_2$  [104]. La sulfatation de l'alumine inhibe également la SCR des  $NO_x$  avec le propane, tandis que l'effet est beaucoup moins marqué avec les alcools (méthanol [101, 105], éthanol

[106-108]).

La dernière partie de ce chapitre introduit le sujet d'étude de cette thèse : la réduction des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## I.5. SCR des $\text{NO}_x$ par l'éthanol avec $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

L'intérêt d'utiliser des biocarburants à la place des hydrocarbures d'origine fossile s'est développé au cours de ces dernières années, suite à l'inflation du cours du pétrole et à l'épuisement graduel des ressources mondiales. Deux filières principales existent :

1. La filière huile : extraite de plante (palmier à huile, tournesol, colza, jatropha, ricin), cette huile peut être transformé en biodiesel pour les moteurs essences ;
2. La filière alcool : le sucre extrait de différents végétaux (canne à sucre, betterave, maïs, blé, ulve) peut être transformé en bioéthanol ou biobutanol par fermentation à l'aide de différentes bactéries. Ces biocarburants peuvent remplacer partiellement ou en totalité l'essence.

A défaut de remplacer l'essence, l'éthanol obtenu par la filière alcool pourrait être injecté dans la ligne d'échappement et servir de réducteur pour conduire la réaction de SCR des  $\text{NO}_x$ , en alternative à l'urée ( $\text{NH}_3$ -SCR). Cette voie de dépollution des moteurs Diesel, nommée EtOH-SCR, a été largement étudiée depuis que Miyadera *et al.* [109] ont montré l'activité du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en réduction des  $\text{NO}_x$  avec l'éthanol.

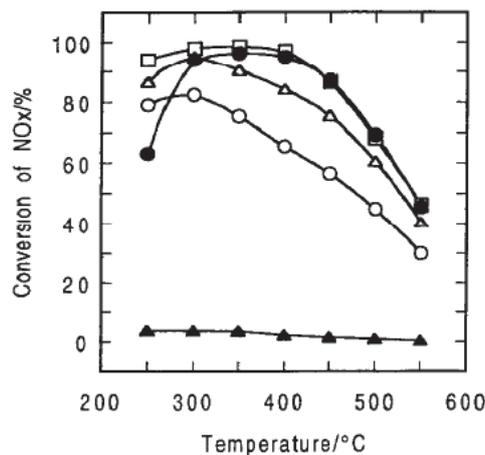


Figure 10 : Conversion des  $\text{NO}_x$  en fonction de la température sur  $\text{Ag}(2,0\% \text{pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et en fonction du réducteur. Mélange réactionnel :  $\text{NO}$  500 ppm,  $\text{CH}_x$  1000 ppm (1-propanol, 2-propanol, acétone 333 ppm ; éthanol 500 ppm ; méthanol 1000 ppm),  $\text{O}_2$  10%,  $\text{CO}_2$  10%,  $\text{H}_2\text{O}$  10%, complété avec  $\text{N}_2$ .  $\text{VVH} = 6400 \text{ h}^{-1}$ . (○) : 1-propanol ; (□) : 2-propanol ; (Δ) : éthanol ; (●) : acétone ; (▲) : méthanol.

La Figure 10 montre que les  $\text{NO}_x$  sont convertis à plus de 80% entre 250°C et 400°C. Cette découverte a été particulièrement intéressante car l'activité est obtenue en présence de 10% d'eau, qui est un des verrous de la SCR. De plus, des études ultérieures ont montrés que la présence de  $\text{SO}_2$  ne désactive que faiblement l'activité du catalyseur. Des espèces  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sont formées, qui sont actives en EtOH-SCR ; la désactivation observée serait due à l'adsorption de sulfate sur les sites actifs de l'alumine [110].

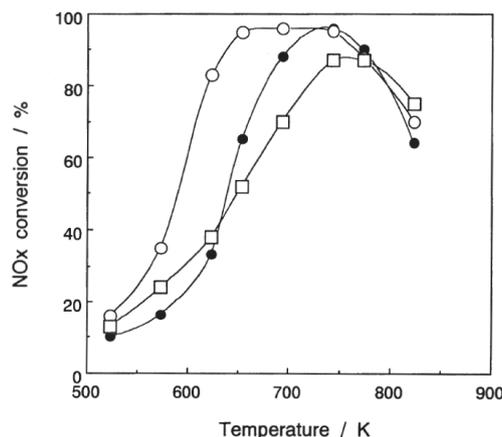


Figure 11 : Influence de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  sur la réduction des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mélange réactionnel :  $\text{NO}$  800 ppm,  $\text{O}_2$  10%, éthanol 2400 ppm. (●) :  $\text{H}_2\text{O}$  0%,  $\text{SO}_2$  0 ppm ; (○) :  $\text{H}_2\text{O}$  10%,  $\text{SO}_2$  0 ppm ; (□) :  $\text{H}_2\text{O}$  10%,  $\text{SO}_2$  30ppm.

La réduction des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sur le système catalytique  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  s'est donc avérée être une voie d'exploration intéressante pour une application en dépollution des gaz d'échappement de moteurs Diesel. La température de ces derniers étant faible, la fenêtre d'activité du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  doit toutefois être déplacée vers les basses températures (200°C) pour déboucher sur une application industrielle. La partie suivante développe les différentes études conduites sur la réaction de EtOH-SCR avec  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ; dans un premier temps, l'influence de l'imprégnation d'argent sur l'alumine a été traitée.

### I.5.1. Imprégnation de l'argent sur l'alumine

Wang *et al.* [111] ont montré que l'ajout de 2% en poids d'argent sur une alumine gamma ( $S_{\text{BET}} \approx 240 \text{ m}^2/\text{g}$ ) entraîne la perte d'environ 14% des hydroxyles de surface. Les auteurs ont observés que les  $-\text{OH}$  basiques de type  $\text{I}_a$  (liés à un seul  $\text{Al}^{3+}$  tétraédrique selon la nomenclature de Knözinger et Ratnasamy [112], et très actifs en SCR des  $\text{NO}_x$ ) sont consommés lors de l'imprégnation de l'argent. Ce phénomène est inattendu dans la mesure où les ions  $\text{Ag}^+$  en solution s'échange de préférence avec les protons acides des hydroxyles de

type III (liés à trois  $\text{Al}^{3+}$ ). L'explication suivante a été proposée :  $\text{Ag}^+$  ayant un rayon ionique plus élevé que  $\text{H}^+$ , l'argent peut coordiner un site hydroxyde basique voisin. L'interaction de l'argent avec ce site convertirait le proton basique en un proton acide. Les auteurs ont conclu en proposant que l'ajout d'argent entraîne globalement une augmentation des sites acides faibles, et un affaiblissement des sites hydroxydes basiques forts.

### **I.5.2. Nature des espèces argent déposées sur l'alumine**

L'argent déposé sur l'alumine se trouve sous différentes formes, métalliques ou oxydées [92, 94, 113-115] : ions  $\text{Ag}^+$ , clusters  $\text{Ag}_n$  ou  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ , nanoparticules d'argent oxydé ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) ou métallique ( $\text{Ag}^0$ ). Musi *et al.* [116] ont proposé que lorsque 2% massique d'argent est déposé sur l'alumine, environ 70% de cet argent est sous forme métallique. L'étude *ex-situ* du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par TPD et TPR a permis de caractériser trois familles d'espèces argent oxydées sur l'alumine (correspondant à trois pics de désorption). L'attribution proposée par les auteurs, associée aux températures des pics de désorption de TPD et TPR, est détaillée ci-dessous :

1. Phase  $\text{Ag}_2\text{O}$  particulière (TPD :  $370^\circ\text{C}$  ; TPR :  $370^\circ\text{C}$ ) ;
2. Phase  $\text{Ag}_2\text{O}$  dispersés de type 1 (TPD :  $650^\circ\text{C}$  ; TPR :  $100^\circ\text{C}$ ) ;
3. Phase  $\text{Ag}_2\text{O}$  dispersés de type 2 (TPD :  $800^\circ\text{C}$  ; TPR :  $120^\circ\text{C}$ ).

Ces espèces argent sont sensibles au prétraitement de calcination auxquelles elles sont soumises avant test catalytique ; Aoyama *et al.* [117] ont montré qu'un prétraitement réducteur favorise la diminution de la taille des particules d'argent, tandis que ces particules s'agglomèrent sous mélange oxydant. Les auteurs ont cependant obtenu une activité en test catalytique supérieure après traitement oxydant, et ont proposé que les sites actifs en SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sont donc formés en mélange oxydant, à l'interface entre l'argent et l'alumine ; cette proposition a ensuite été appuyée par Hickey *et al.* [118].

Lors des tests de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol, l'argent peut diffuser en surface de l'alumine en fonction des réactifs auxquels il est exposé. Les tests de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sont effectués avec un mélange oxydant : il a donc été proposé dans un premier temps que l'argent soit constamment à l'état oxydé au cours du test catalytique [93, 119-121]. Cependant, des études ultérieures ont montré que les espèces argent oxydées peuvent être réduites sur un laps de temps très court par des espèces réductrices telles que l'éthanol ou bien  $\text{H}_2$  [92, 122]. De même, il a été montré que les espèces  $\text{Ag}^+$  de surface sont capables de s'agglomérer en des clusters de type  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  lorsqu'elles sont mises en présence de 0,5% d'hydrogène [115].

Finalement, de nombreuses publications concluent que les espèces actives en SCR des  $\text{NO}_x$  sont les clusters  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  [123-125] tandis que les nanoparticules d'argent favoriseraient l'oxydation non sélective du réducteur.

La partie suivante détaille le mécanisme de réduction des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### I.5.3. Mécanisme de formation de l'azote en EtOH-SCR

L'explication suivante détaille le mécanisme de formation de l'azote par réaction de l'éthanol avec  $\text{NO}$  sur le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'éthanol peut être oxydé partiellement par  $\text{O}_2$ , mais également par les nitrates de surfaces formé par adsorption de  $\text{NO}_2$  sur l'alumine [126] pour conduire à la formation d'acétaldéhyde [127]. L'acétaldéhyde peut de plus être produit par réaction entre l'éthanol et  $\text{NO}$  en phase gaz, produisant l'éthylnitrite [128] qui peut se décomposer en acétaldéhyde et  $\text{NO}_2$  [129]. Ensuite,  $\text{NO}_2$  peut également être produit par oxydation direct de  $\text{NO}$  suivant la réaction  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$  [130]. L'équilibre thermodynamique entre ces trois espèces est donné en fonction de la température par la Figure 12. Les concentrations en  $\text{NO}$  (400 ppm) et  $\text{O}_2$  (8%) sont en moyenne celles retrouvées dans les gaz d'échappement Diesel (*cf.* Tableau 1). Thermodynamiquement, la formation de  $\text{NO}_2$  par réaction de  $\text{NO}$  avec  $\text{O}_2$  est totale avant  $200^\circ\text{C}$ , mais devient limitée à plus haute température (50% à  $480^\circ\text{C}$  environ).

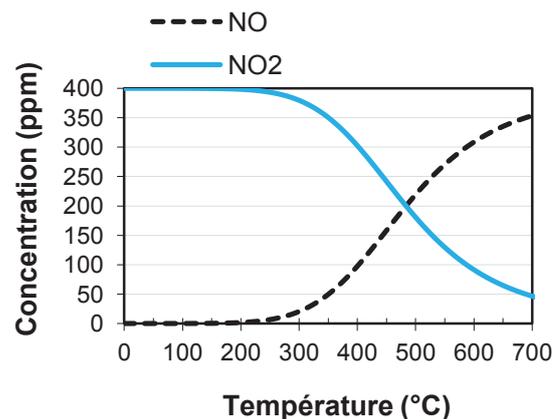


Figure 12 : Equilibre thermodynamique de la réaction  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$  avec comme condition initiale  $\text{NO} = 400$  ppm,  $\text{O}_2 = 8\%$ ,  $P = 1$  bar.

Ensuite, l'acétaldéhyde formé à partir de l'éthanol s'adsorbe sur l'alumine sous forme

d'acétate, mais également sous forme d'espèce énolique [131-134]. Ces deux espèces sont capables de réagir avec les nitrates de surface (à partir de 300°C) pour conduire à la formation de nitrométhane [129]. Le nitrométhane peut être directement déshydraté en espèces isocyanates [135-137] ou bien via un intermédiaire  $-CN$  [138-140] qui est ensuite oxydé. Ces espèces isocyanates ( $-NCO$ ) peuvent réagir avec  $NO_2$  [139, 141, 142] pour conduire à la formation d'azote. Elles peuvent aussi être hydrolysées en  $NH_3$  [139, 143, 144], qui est capable de réagir avec  $NO_2$  en phase gaz [91, 145] pour former le nitrite d'ammonium, qui peut se décomposer en  $N_2$  et  $H_2O$  dès 100°C [146].

La formation d'azote dépend donc dans un premier temps de la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde. Toutefois, il est important de noter que l'éthanol est également déshydraté en éthylène sur les sites acides de l'alumine [147]. Bien que  $C_2H_4$  soit actif en SCR des  $NO_x$  sur le catalyseur  $Co/Al_2O_3$  [148], il n'a pas été retenu dans la littérature pour les systèmes alumine ou  $Ag/Al_2O_3$ .

La réduction catalytique des  $NO_x$  par l'éthanol sur  $Ag/Al_2O_3$  s'avère donc complexe, et fait intervenir un nombre important d'espèces intermédiaires. La formation et réactivité de ces intermédiaires réactionnels sont expliquées en détail dans la partie suivante.

#### **I.5.4. Formation et réactivité des espèces observées en EtOH-SCR**

La littérature rapporte que l'éthanol est capable de réagir avec  $NO_2$  en phase gaz pour conduire à la formation de l'éthylnitrite [128, 129]. En condition oxydante, l'éthylnitrite se décompose préférentiellement en  $NO_2$  et  $CH_3CHO$  [129]. La réaction de SCR des  $NO_x$  par l'éthanol en phase gaz a été toutefois peu étudiée, car son activité reste très faible. En revanche, plusieurs articles font part de la réactivité des espèces adsorbées sur le catalyseur  $Ag/Al_2O_3$ . Les principaux résultats de la littérature sont présentés dans la partie suivante.

##### **I.5.4.1. Réactivité de l'éthanol sur $Ag/Al_2O_3$**

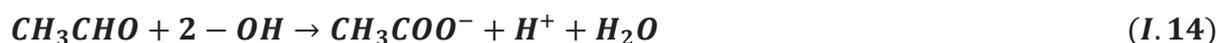
L'éthanol s'adsorbe sur les sites hydroxydes de surface de l'alumine, sous la forme  $-OC_2H_5$ . Cette espèce  $-OC_2H_5$  est stable en température, tandis que l'éthanol physisorbé peut être évacué dès 70°C [149]. L'éthanol adsorbé peut se décomposer en surface de l'alumine, majoritairement sous forme d'éthylène [150, 151] avec un maximum de formation à 350°C : cette réaction de déshydratation est favorisée par les sites acides de l'alumine. Les sites basiques de l'alumine favorisent par contre la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde [147] : cette réaction est toutefois minoritaire en absence d'oxygène [152]. En

présence de O<sub>2</sub>, la sélectivité de formation de CH<sub>3</sub>CHO augmente car l'argent favorise l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde [127, 151, 152].

#### **I.5.4.2. Formation et réactivité de l'acétaldéhyde sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'acétaldéhyde peut être formé par oxydation de l'éthanol avec O<sub>2</sub>, ou bien avec NO<sub>2</sub> adsorbé sous forme de nitrate en surface de l'alumine [126]. La présence d'eau dans le mélange réactionnel est favorable à la formation d'acétaldéhyde à partir de l'éthanol, car elle fait baisser l'énergie d'activation de la réaction [153]. La formation de CH<sub>3</sub>CHO est en compétition avec celle de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Cependant la présence de O<sub>2</sub> ainsi que de NO<sub>2</sub> limite fortement la déshydratation de l'éthanol [154].

L'acétaldéhyde peut réagir avec des hydroxyles de surface pour s'adsorber sous forme d'acétates selon la réaction suivante :



Ces acétates réagissent très lentement avec O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> aux températures inférieures à 300°C. Lorsque la température est supérieure à 300°C, ils sont oxydés en CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ils réagissent aussi facilement avec NO<sub>2</sub> pour former des espèces R-NO<sub>2</sub> [77, 155]. Dans le cas de l'éthanol, le nitrométhane CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> est observé ; ce dernier mène à la formation de N<sub>2</sub> [129, 154]. Il a été montré que l'acétaldéhyde peut également s'adsorber en surface de l'alumine sous forme d'une espèce énolique [131], dont la structure est de type aromatique [132]. Cette espèce mène aussi à la formation de nitrométhane par réaction avec les nitrates de surfaces, mais serait plus réactive que les acétates [156, 157].

#### **I.5.4.3. Formation et réactivité de CO sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La formation de CO a été observée lors de l'oxydation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [152].

CO ne s'adsorbe que très faiblement sur les sites acides de Lewis sur l'alumine, a température ambiante [152] ; l'argent par contre favorise son oxydation en CO<sub>2</sub> [152].

#### **I.5.4.4. Réactivité de NO sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

NO s'adsorbe en faible quantité sur l'alumine, sous forme de nitrite -NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de configuration linéaire ou ponté [91, 158-163]. Le mécanisme de formation des nitrites à partir de NO n'est

pas clairement défini dans la littérature : toutefois il est accepté que NO se lie avec les sites acides de Lewis de l'alumine, et que les sites oxygènes basiques sont responsables de l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2^-$  [162, 164]. La configuration d'adsorption des nitrites sur l'alumine est illustrée Figure 2.

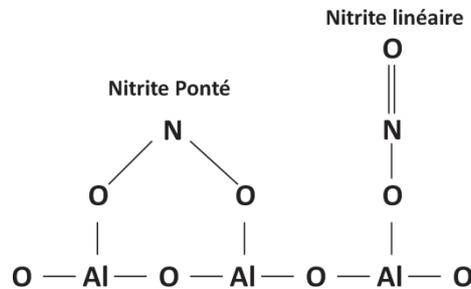


Figure 13 : Configuration d'adsorption des nitrites pontés et linéaires sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [160].

Ces derniers sont très réactifs même en dessous de  $300^\circ\text{C}$ , mais leur faible quantité en surface limite leur rôle en SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol [165].

#### 1.5.4.5. Formation et réactivité de $\text{NO}_2$ sur $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{NO}_2$  peut être formé suivant deux mécanismes en EtOH-SCR sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  : soit par réaction de NO avec un oxygène activé par l'argent, soit par l'intermédiaire d'un composé de type R-ONO (l'éthylnitrite dans le cas de l'éthanol) formé par réaction de NO avec l'éthanol [91, 144]. L'adsorption de  $\text{NO}_2$  sur l'alumine conduit à la formation de nitrates, de configurations monodenté, bidenté ou ponté [91, 159, 162, 166, 167]. Le mécanisme de formation des nitrates est similaire à celui des nitrites : il est donc accepté que  $\text{NO}_2$  se lie avec les sites acides de Lewis de l'alumine, et que les sites oxygènes basiques sont responsables de l'oxydation de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}_3^-$  [162, 164]. La Figure 14 présente ces trois configurations d'adsorption des nitrates.

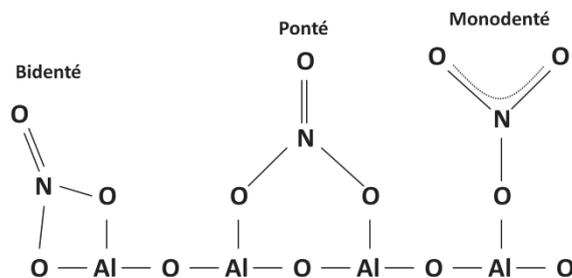


Figure 14 : Configurations d'adsorption des nitrates en surface de l'alumine.

La stabilité thermique des ces espèces est la suivante : monodenté > bidenté > ponté. Les nitrates bidentés et pontés désorbent sous la forme NO ou NO<sub>2</sub> entre 150 et 350°C (sous flux de He), tandis que les nitrates monodentés désorbent sous la forme NO + O<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub> entre 300 et 550°C. Les nitrates monodentés sont des agents oxydants très puissants, qui réagissent fortement avec l'éthanol à partir de 250°C pour conduire à la formation d'espèces isocyanates [166]. Avant 250°C, ces nitrates bloquent les sites catalytiques puisqu'ils ne réagissent pas avec le réducteur avant 300°C [91, 94, 168]. Sur l'alumine seule, NO<sub>2</sub> est bien plus actif en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol que NO [93]. Une grande partie de l'activité observée à T > 400°C en EtOH-SCR sur l'alumine seule est d'ailleurs générée par la formation de NO<sub>2</sub> en phase gaz en amont du lit catalytique [93, 169], bien que la thermodynamique soit défavorable à la formation de NO<sub>2</sub> à haute température (*cf.* Figure 12). Satokawa *et al.* [170] ont montré qu'ajouter 0,5% d'hydrogène dans le mélange réactionnel permet d'augmenter grandement l'activité à T < 300°C. Ce phénomène a été expliqué dans des études ultérieures, qui ont démontré que l'hydrogène réduit ces nitrates en nitrites [125, 171-173] : ces nitrites seraient réactifs avec l'éthanol en dessous de 300°C.

#### **I.5.4.6. Formation et réactivité du nitrométhane sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Le nitrométhane s'adsorbe sous sa forme anionique CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sur l'alumine. Le caractère amphotère de l'alumine lui permet de stabiliser l'anion sur ses sites acides de Lewis, tandis que le proton réagit avec les sites basiques [144].

Le nitrométhane, sous sa forme CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, peut être déshydraté en NH<sub>3</sub> sur l'alumine dès 100°C. Il peut également être oxydé en NO et NO<sub>2</sub> à partir de 400°C [144].

#### **I.5.4.7. Formation et réactivité des espèces isocyanates sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les espèces isocyanates ont été observées en EtOH-SCR dès 150°C [174]. Elles peuvent provenir de l'oxydation d'espèces -CN [175, 176], ainsi que de la décomposition d'une espèce R-NO<sub>2</sub> (le nitrométhane dans le cas de la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol) [136, 142]. Les espèces isocyanates s'adsorbent sur les sites acides de Lewis de l'alumine, mais également sur l'argent [135, 144]. En fait, Bion *et al* [139] et Thibault-Starzyk *et al* [138] ont montré qu'un pont -CN- peut être formé entre une espèce argent (préférentiellement des clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> stabilisés à côté des sites acides de Lewis) et un aluminium d'un site acide de Lewis. Ce pont aurait une courte durée de vie, et l'espèce -CN serait rapidement transférée sur Al<sup>3+</sup>, où elle serait oxydée consécutivement en -NCO. L'argent favorise donc la formation des isocyanates.

Comme détaillé en introduction, ces espèces isocyanates sont facilement hydrolysées en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  [91, 143]. L'ammoniac formé peut réagir avec  $\text{O}_2$  ou  $\text{NO}_2$  pour conduire à la formation d'ammonium nitrite, qui se décompose en  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  dès  $100^\circ\text{C}$  [91, 135, 140, 146, 177]. Les isocyanates peuvent également réagir avec  $\text{O}_2$  pour former directement  $\text{N}_2$ , mais cette réaction est beaucoup moins favorable que l'hydrolyse en ammoniac [139]. Les isocyanates sont stables jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  sur l'alumine [139]. Finalement, l'ammoniac peut être oxydé par les oxygènes activés par l'argent, et former des espèces  $\text{NH}_x$  ( $x < 3$ ) beaucoup plus réactives qui conduisent à la formation de  $\text{N}_2$  par réaction avec les  $\text{NO}_x$  [177, 178].

En conclusion, la Figure 15 expose le mécanisme de réduction de  $\text{NO}$  en azote par l'éthanol sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  proposé dans la littérature. Ce mécanisme passe par la formation d'espèces isocyanates.

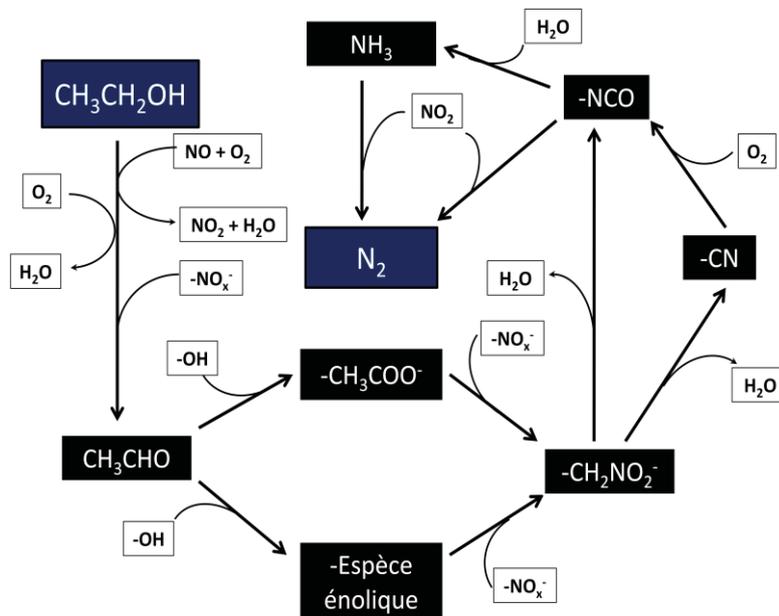


Figure 15 : Mécanisme de formation de l'azote en SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol.

- [1] M. Grosser, Diesel : the Man and the Engine, Atheneum ed., New-York, 1978.
- [2] wikipedia.fr, *Rudolf Diesel* [en ligne], disponible sur : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Rudolf\\_Diesel](http://fr.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Diesel) (consulté le 15/03/2011).
- [3] J.-C. Guibet, E. Faure, Carburants et moteurs : technologies, énergie, environnement, TECHNIP ed., 1997.
- [4] ifpenergiesnouvelles.fr, *les moteurs conventionnels* [en ligne], disponible sur : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques/les-cles-pour-comprendre/automobile-et-carburants/les-moteurs-conventionnels#4> (consulté le 31/02/2011).
- [5] P. Degobert, Automobile et Pollution, TECHNIP ed., 1992.
- [6] wikipedia.fr, *Norme européenne d'émission Euro* [en ligne], disponible sur : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Norme\\_européenne\\_d'émission\\_Euro](http://fr.wikipedia.org/wiki/Norme_européenne_d'émission_Euro) (consulté le 10/03/2011).
- [7] S. Elzey, A. Mubayi, S.C. Larsen, V.H. Grassian, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 285 (2008) 48-57.
- [8] D. Hauglustaine, L. Emmons, M. Newchurch, G. Brasseur, T. Takao, K. Matsubara, J. Johnson, B. Ridley, J. Stith, J. Dye, Journal of Atmospheric Chemistry 38 (2001) 277-294-294.
- [9] S. Nakada, T. Fujii, Journal of Volcanology and Geothermal Research 54 (1993) 319-333.
- [10] M. Lenner, Atmospheric Environment (1967) 21 (1987) 37-43.
- [11] W.H. Koppenol, Free Radical Biology and Medicine 25 (1998) 385-391.
- [12] R.M.J. Palmer, A.G. Ferrige, S. Moncada, Nature 327 (1987) 524-526.
- [13] R.F. Eich, T. Li, D.D. Lemon, D.H. Doherty, S.R. Curry, J.F. Aitken, A.J. Mathews, K.A. Johnson, R.D. Smith, G.N. Phillips, J.S. Olson, Biochemistry 35 (1996) 6976-6983.
- [14] W.S. Tunnicliffe, P.S. Burge, J.G. Ayres, The Lancet 344 (1994) 1733-1736.
- [15] A. Richter, J.P. Burrows, H. Nusz, C. Granier, U. Niemeier, Nature 437 (2005) 129-132.
- [16] R. Atkinson, Atmospheric Environment 34 (2000) 2063-2101.
- [17] L.J. Muzio, G.C. Quartucy, Progress in Energy and Combustion Science 23 (1997) 233-266.
- [18] C. Bernard, Introduction a l'Étude de la Médecine Expérimentale, J.B. Baillière et fils ed., Paris, 1865.
- [19] C.A. Pope, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G.D. Thurston, JAMA: The Journal of the American Medical Association 287 (2002) 1132-1141.
- [20] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Science 327 (2010) 1624-1627.
- [21] N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara, *SAE Technical Paper 950809* (1995).
- [22] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks, Catalysis Reviews-Science and Engineering 46 (2004) 163-245.
- [23] J. Eto, Eur. Patent application 600/7-85-040, 1985.
- [24] W.S. Kyte, J. Bettelheim, J.R.P. Cooper, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 78 (1982).
- [25] C.J. Pereira, K.W. Plumlee, Catalysis Today 13 (1992) 23-32.
- [26] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, Shokubai (Catalyst) 32 (1990) 430-433.
- [27] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, Journal of Physical Chemistry 95 (1991) 3727-3730.
- [28] W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, SAE Paper, 900496 (1990).
- [29] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catalysis Today 46 (1998) 233-316.
- [30] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, T. Yoshinari, Applied Catalysis A-General 88 (1992) 1-7.

- [31] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Applied Catalysis B-Environmental* 6 (1995) 225-236.
- [32] Y.J. Li, J.N. Armor, *Journal of Catalysis* 145 (1994) 1-9.
- [33] Y. Li, J.N. Armor, *Applied Catalysis B-Environmental* 2 (1993) 239-256.
- [34] J. Vassallo, M. Lezcano, E. Miró, J. Petunchi, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1995) 697-706.
- [35] Y.J. Li, J.N. Armor, *Journal of Catalysis* 150 (1994) 376-387.
- [36] Y.J. Li, T.L. Slager, J.N. Armor, *Journal of Catalysis* 150 (1994) 388-399.
- [37] R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, J.E. Davidson, W.C. Hecker, C.H. Bartholomew, *Applied Catalysis B-Environmental* 2 (1993) 165-182.
- [38] H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chemistry Letters* (1992) 2235-2236
- [39] Z. Chajar, M. Primet, H. Praliaud, M.I. Chevrier, C. Gauthier, F.d.r. Mathis, *Applied Catalysis B-Environmental* 4 (1994) 199-211.
- [40] M. Shelef, *Chemical Reviews* 95 (1995) 209-225.
- [41] L. Gutierrez, E.A. Lombardo, *Applied Catalysis A-General* 360 (2009) 107-119.
- [42] L. Capek, J. Dedecek, B. Wichterlová, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 352-366.
- [43] R. Serra, M.J. Vecchietti, E. Miró, A. Boix, *Catalysis Today* 133-135 480-486.
- [44] M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, *Studies in Surface Science and Catalysis* 75 (1992) 1285-1290.
- [45] A. Fritz, V. Pitchon, *Applied Catalysis B-Environmental* 13 (1997) 1-25.
- [46] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Applied Catalysis* 70 (1991) 1-5.
- [47] F. Radtke, R.A. Koepfel, A. Baiker, *Applied Catalysis A-General* 107 (1994) 125-132.
- [48] D.-J. Liu, H.J. Robota, *Applied Catalysis B-Environmental* 4 (1994) 155-165.
- [49] T. Pieplu, F. Poignant, A. Vallet, J. Saussey, J.C. Lavalley, J. Mabilon, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1995) 619-629.
- [50] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, *Journal of Catalysis* 152 (1995) 63-69.
- [51] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, S.S. Goryashenko, K.I. Slovetskaja, *Journal of Catalysis* 118 (1989) 459-465.
- [52] M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama, M. Iwamoto, *SAE paper No. 920091* (1992).
- [53] D.R. Monroe, C.L. Dimaggio, D.D. Beck, F.A. Matekunas, *SAE paper No. 930737* (1993).
- [54] T. Tanabe, T. Iijima, A. Koiwai, J. Mizuno, K. Yokota, A. Isogai, *Applied Catalysis B-Environmental* 6 (1995) 145-153.
- [55] S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catalysis Today* 22 (1994) 127-146.
- [56] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, *Applied Catalysis B-Environmental* 2 (1993) 225-237.
- [57] A.V. Kucherov, C.P. Hubbard, M. Shelef, *Journal of Catalysis* 157 (1995) 603-610.
- [58] N.W. Cant, I.O.Y. Liu, *Catalysis Today* 63 (2000) 133-146.
- [59] B.I. Mosqueda-Jimenez, A. Jentys, K. Seshan, J.A. Lercher, *Applied Catalysis B-Environmental* 46 (2003) 189-202.
- [60] F. Poignant, J.L. Freysz, M. Daturi, J. Saussey, *Catalysis Today* 70 (2001) 197-211.
- [61] M. Inaba, Y. Kintaichi, H. Hamada, *Catalysis Letters* 36 (1996) 223-227.
- [62] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, *Applied Catalysis B-Environmental* 1 (1992) 15-20.
- [63] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrzypek, *Applied*

- Catalysis B-Environmental 6 (1995) 311-323.
- [64] M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, *Catalysis Letters* 15 (1992) 297-304.
- [65] R. Burch, P.J. Millington, *Catalysis Today* 29 (1996) 37-42.
- [66] T. Nakatsuji, *Applied Catalysis B-Environmental* 25 (2000) 163-179.
- [67] C. Wögerbauer, M. Maciejewski, A. Baiker, U. Göbel, *Journal of Catalysis* 201 (2001) 113-127.
- [68] M. Nawdali, E. Iojoiu, P. Gélín, H. Praliaud, M. Primet, *Applied Catalysis A-General* 220 (2001) 129-139.
- [69] F. Acke, M. Skoglundh, *Applied Catalysis B-Environmental* 20 (1999) 235-242.
- [70] F. Acke, B. Westerberg, M. Skoglundh, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 528-536.
- [71] D.K. Captain, M.D. Amiridis, *Journal of Catalysis* 194 (2000) 222-232.
- [72] D.K. Captain, M.D. Amiridis, *Journal of Catalysis* 184 (1999) 377-389.
- [73] W. Chen, H. Lu, C.-M. Pradier, J. Paul, A. Flodström, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 3-12.
- [74] M.L. Unland, *Journal of Catalysis* 31 (1973) 459-465.
- [75] C. Rottländer, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch, M. Baerns, *Applied Catalysis B-Environmental* 11 (1996) 49-63.
- [76] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Applied Catalysis* 75 (1991) 1-8.
- [77] T. Tanaka, T. Okuhara, M. Misono, *Applied Catalysis B-Environmental* 4 (1994) 1-9.
- [78] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Applied Catalysis B-Environmental* 4 (1994) 65-94.
- [79] R. Burch, T.C. Watling, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 45-54.
- [80] R. Burch, P. Fornasiero, T.C. Watling, *Journal of Catalysis* 176 (1998) 204-214.
- [81] R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 353-361.
- [82] R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 497-506.
- [83] R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *Journal of Catalysis* 188 (1999) 69-82.
- [84] R. Burch, J.A. Sullivan, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 489-496.
- [85] G.R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, J. Oi, S. Kushiyama, K. Mizuno, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 126 (1997) 151-159.
- [86] A. Obuchi, I. Kaneko, J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G.R. Bamwenda, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B-Environmental* 15 (1998) 37-47.
- [87] J. Oi, A. Obuchi, G.R. Bamwenda, A. Ogata, H. Yagita, S. Kushiyama, K. Mizuno, *Applied Catalysis B-Environmental* 12 (1997) 277-286.
- [88] P. Denton, Y. Schuurman, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet, C. Mirodatos, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 437-441.
- [89] Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Catalysis Letters* 6 (1990) 239-244-244.
- [90] K.A. Bethke, D. Alt, M.C. Kung, *Catalysis Letters* 25 (1994) 37-48.
- [91] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [92] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B-Environmental* 36 (2002) 287-297.
- [93] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [94] K. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B-Environmental* 30 (2001) 151-162.
- [95] G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today* 90 (2004) 27-34.
- [96] A. Gragnier, *Plasma Froid : Cinétiques, Transports et Transferts*, Publication de l'Université de Saint-Etienne ed., Saint-Etienne, 2005.
- [97] F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis B-*

- Environmental 30 (2001) 163-172.
- [98] K.I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, Applied Catalysis B-Environmental 25 (2000) 239-247.
- [99] M.C. Kung, P.W. Park, D.W. Kim, H.H. Kung, Journal of Catalysis 181 (1999) 1-5.
- [100] M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Catalysis Letters 55 (1998) 47-55.
- [101] R. Burch, E. Halpin, J.A. Sullivan, Applied Catalysis B-Environmental 17 (1998) 115-129.
- [102] F.C. Meunier, V. Zuzaniuk, J.P. Breen, M. Olsson, J.R.H. Ross, Catalysis Today 59 (2000) 287-304.
- [103] N. Okazaki, S. Osada, A. Tada, Applied Surface Science 121-122 (1997) 396-399.
- [104] J. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, Journal of Catalysis 172 (1997) 178-186.
- [105] M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, Applied Catalysis B-Environmental 6 (1995) 169-183.
- [106] A. Abe, N. Aoyama, S. Sumiya, N. Kakuta, K. Yoshida, Catalysis Letters 51 (1998) 5-9.
- [107] A. Abe, N. Aoyama, S. Sumiya, N. Kakuta, K. Yoshida, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 65 (1998) 139-144.
- [108] S. Sumiya, M. Saito, H. He, Q.C. Feng, N. Takezawa, K. Yoshida, Catalysis Letters 50 (1998) 87-91.
- [109] T. Miyadera, Applied Catalysis B-Environmental 2 (1993) 199-205.
- [110] P.W. Park, C.L. Boyer, Applied Catalysis B-Environmental 59 (2005) 27-34.
- [111] Z.M. Wang, M. Yamaguchi, I. Goto, M. Kumagai, Physical Chemistry Chemical Physics 2 (2000) 3007-3015.
- [112] H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catalysis Reviews-Science and Engineering 17 (1978) 31-70.
- [113] J.A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek, Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 18240-18248.
- [114] A. Richter, M. Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, A. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke, Applied Catalysis B-Environmental 36 (2002) 261-277.
- [115] A. Satsuma, J. Shibata, A. Wada, Y. Shinozaki, T. Hattori, Studies in Surface Science and Catalysis 145 (2002) 235-238.
- [116] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.M. Trichard, P. Da Costa, Catalysis Letters 128 (2009) 25-30.
- [117] N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe, T. Miyadera, Catalysis Letters 43 (1997) 249-253.
- [118] N. Hickey, I. Boscarato, J. Kaspar, L. Bertinetti, M. Botavina, G. Martra, Applied Catalysis B-Environmental 100 (2010) 102-115.
- [119] K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda, T. Kato, Applied Catalysis B-Environmental 8 (1996) 33-40.
- [120] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, Applied Catalysis B-Environmental 1 (1992) 15-20.
- [121] M.C. Kung, H.H. Kung, Topics in Catalysis 10 (2000) 21-26.
- [122] M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke, Applied Catalysis B-Environmental 51 (2004) 261-274.
- [123] X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, Journal of Catalysis 237 (2006) 79-93.
- [124] R.D. Zhang, S. Kaliaguine, Applied Catalysis B-Environmental 78 (2008) 275-287.
- [125] S.T. Korhonen, A.M. Beale, M.A. Newton, B.M. Weckhuysen, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 885-896.
- [126] J. Shibata, K. Shimizu, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 2154-2160.

- [127] T. Matsushima, J.M. White, *Journal of Catalysis* 44 (1976) 183-196.
- [128] H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, *International Journal of Chemical Kinetics* 14 (1982) 1199-1209.
- [129] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 100-110.
- [130] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Applied Catalysis* 70 (1991) 15-20.
- [131] Y.B. Yu, H. He, Q.C. Feng, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 13090-13092.
- [132] Y.B. Yu, H.W. Gao, H. He, *Catalysis Today* 93 (2004) 805-809.
- [133] Y.B. Yu, H. He, Q.C. Feng, H.W. Gao, X. Yang, *Applied Catalysis B-Environmental* 49 (2004) 159-171.
- [134] H. He, C.B. Zhang, Y.B. Yu, *Catalysis Today* 90 (2004) 191-197.
- [135] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catalysis Letters* 55 (1998) 211-215.
- [136] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catalysis Letters* 51 (1998) 11-14.
- [137] H.W. Gao, H. He, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (2005) 1233-1238.
- [138] F. Thibault-Starzyk, E. Seguin, S. Thomas, M. Daturi, H. Arnolds, D.A. King, *Science* 324 (2009) 1048-1051.
- [139] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 47-58.
- [140] C. Li, K.A. Bethke, H.H. Kung, M.C. Kung, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1995) 813-814.
- [141] Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, K. Yoshida, *Applied Catalysis B-Environmental* 2 (1993) 147-152.
- [142] T. Chafik, S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 136 (1998) 203-211.
- [143] F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley, G. Mabilon, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1995) 89-90.
- [144] V. Zuzaniuk, F.C. Meunier, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 340-353.
- [145] K. Eranen, F. Klingstedt, K. Arve, L.E. Lindfors, D.Y. Murzin, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 328-343.
- [146] M.J. Li, J. Henao, Y. Yeom, E. Weitz, W.M.H. Sachtler, *Catalysis Letters* 98 (2004) 5-9.
- [147] E. Seker, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2044-2052.
- [148] X.M. Chen, A.M. Zhu, C. Shi, *Catalysis Letters* 133 (2009) 134-141.
- [149] R.G. Greenler, *Journal of Chemical Physics* 37 (1962) 2094-2100.
- [150] H. Pines, W.O. Haag, *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960) 2471-2483.
- [151] B.S. Chen, J.L. Falconer, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 214-226.
- [152] E.M. Cordi, J.L. Falconer, *Applied Catalysis A-General* 151 (1997) 179-191.
- [153] H. Takahashi, S. Hisaoka, T. Nitta, *Chemical Physics Letters* 363 (2002) 80-86.
- [154] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 413-427.
- [155] C. Yokoyama, M. Misono, *Journal of Catalysis* 150 (1994) 9-17.
- [156] H. He, J. Wang, Q.C. Feng, Y.B. Yu, K. Yoshida, *Applied Catalysis B-Environmental* 46 (2003) 365-370.
- [157] Q. Wu, H. He, Y.B. Yu, *Applied Catalysis B-Environmental* 61 (2005) 107-113.
- [158] P. Sazama, L. Capek, H. Drobna, Z. Sobalik, J. Dedecek, K. Arve, B. Wichterlova, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 302-317.
- [159] B. Westerberg, E. Fridell, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 165 (2001) 249-

263.

- [160] W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 208-218.
- [161] N.D. Parkyn, in: J.E. Hightower (Ed.), Elsevier, New York, 1993, 255.
- [162] N. Apostolescu, T. Schröder, S. Kureti, *Applied Catalysis B-Environmental* 51 (2004) 43-50.
- [163] D.V. Pozdnyakov, V.N. Filimonov, *Kinetic and Catalysis* 14 (1973) 665-669.
- [164] E. Ozensoy, D. Herling, J. Szanyi, *Catalysis Today* 136 (2008) 46-54.
- [165] U. Bentrup, M. Richter, R. Fricke, *Applied Catalysis B-Environmental* 55 (2005) 213-220.
- [166] S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 367-372.
- [167] X.L. Zhang, H. He, H.W. Gao, Y.B. Yu, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2008) 1446-1451.
- [168] M. Yamaguchi, I. Goto, Z.M. Wang, M. Kumagai, *Science and Technology in Catalysis* 1998 121 (1999) 371-374.
- [169] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Applied Catalysis* 70 (1991) 15-20.
- [170] S. Satokawa, *Chemistry Letters* 29 (2000) 294-295.
- [171] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eranen, F. Klingstedt, L.E. Lindfors, *Topics in Catalysis* 30 (2004) 19-25.
- [172] J.P. Breen, R. Burch, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 53-58.
- [173] K. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 402-409.
- [174] Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe, K. Yoshida, *Catalysis Letters* 39 (1996) 265-267.
- [175] N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Applied Catalysis B-Environmental* 8 (1996) 343-363.
- [176] L.J. Lobree, A.W. Aylor, J.A. Reimer, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 188-193.
- [177] E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Richter, R. Fricke, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 23-33.
- [178] K. Shimizu, A. Satsuma, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 2259-2264.

---

## Chapitre II : Techniques expérimentales

---



## **Chapitre II : Techniques expérimentales..... 51**

### **II.1. Préparation des catalyseurs..... 54**

II.1.1. Préparation des supports à base d'alumine..... 54

II.1.1.1. Synthèse de l'alumine par précipitation..... 54

II.1.1.2. Synthèse de l'alumine par la méthode sol-gel..... 55

II.1.1.3. Synthèse des alumines modifiées..... 56

II.1.1.4. Bilan des supports préparés et utilisés..... 57

II.1.2. Imprégnation de différents éléments sur les supports..... 58

II.1.2.1. Protocole d'imprégnation de l'argent (sur les supports)..... 58

II.1.2.2. Imprégnation du platine sur A(1)..... 58

II.1.2.3. Préparation de bimétalliques Ag-X/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 58

II.1.2.4. Ajout de différents éléments (Ba, La, Mg ou Ti) sur l'alumine A(4)..... 59

### **II.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs..... 60**

II.2.1. Adsorption – désorption d'azote..... 60

II.2.2. Diffraction des rayons X..... 61

II.2.3. Adsorption de pyridine suivie par infrarouge..... 62

II.2.4. Spectrophotométrie UV-visible sur poudre..... 65

II.2.5. Microscopie électronique à transmission et EDS..... 65

II.2.6. Réduction en température programmée..... 66

II.2.7. Echange isotopique de l'oxygène..... 67

II.2.8. Analyse élémentaire (ICP)..... 68

### **II.3. Test catalytique de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol..... 69**

II.3.1. Montage expérimental et mélange réactionnel..... 69

II.3.2. Conditions opératoires..... 71

## II.1. Préparation des catalyseurs

Dans le cadre du projet REDNO<sub>x</sub>, trois alumines gamma d'origine industrielles ont été utilisées. Deux autres alumines ont de plus été synthétisées au LACCO, suivant des méthodes de préparation différentes (sol-gel ou précipitation). Finalement, des alumines sol-gel modifiées par des ajouts de métaux de transition ont été préparées. Les méthodes de synthèses des supports préparés au LACCO sont détaillées ci-dessous.

### II.1.1. Préparation des supports à base d'alumine

#### II.1.1.1. Synthèse de l'alumine par précipitation

Le mode opératoire de synthèse de l'alumine par précipitation a été décrit par Bai *et al.* [1]. Les précurseurs utilisés pour cette synthèse sont détaillés Tableau 1.

Tableau 1 : précurseurs utilisés pour la synthèse de l'alumine par précipitation.

<b>Composés</b>	<b>Précurseurs</b>
Aluminium	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , nitrate d'aluminium
Aluminium	NaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , aluminat de sodium

Une quantité désirée de nitrate d'aluminium est dissoute dans l'eau sous agitation magnétique dans un premier temps. NaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est ensuite ajouté (afin de commencer l'hydrolyse de la solution) jusqu'à ce que le pH du mélange soit égal à 8. Après trois heures sous agitation, la solution est placée dans un four à 80°C pendant 20 heures. Le produit obtenu est lavé deux fois avec 250 mL d'eau chaude (40°C), puis placé en étuve à 110°C pendant 48 heures. Il est ensuite calciné sous air à 600°C en four à moufle pendant 4 heures (rampe de température : 3°C/min), puis le solide est récupéré, introduit dans un réacteur en quartz et calciné sous flux d'air synthétique + 10% d'eau, à 600°C pendant 4 heures (rampe de température : 5°C/min).

Cette alumine sera notée A(2) dans ce manuscrit.

### II.1.1.2. Synthèse de l'alumine par la méthode sol-gel

Le mode opératoire utilisé pour synthétiser l'alumine sol-gel a été décrit par Lee *et al.* [2]. La composition molaire du mélange nécessaire à la synthèse est la suivante : 1 Al : 0,5 CTABr : 10 butan-1-ol : 2 H<sub>2</sub>O. Les précurseurs utilisés pour cette synthèse sont détaillés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : précurseurs utilisés pour la synthèse de l'alumine sol-gel.

<b>Composés</b>	<b>Précurseurs</b>
Aluminium	Al(OCH[CH <sub>3</sub> ]C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , tri-sec-butanolate d'aluminium
Tensioactif (CTABr)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(Br)(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , bromure d'hexadécyle triméthyle ammonium

Dans un premier temps, le précurseur d'aluminium est dissous dans le butan-1-ol à 65°C sous agitation magnétique jusqu'à sa dissolution complète. Le même procédé est appliqué en parallèle pour dissoudre le tensioactif cationique (CTABr, *cetyltrimethylammonium bromide*). Une fois dissoutes, les deux solutions sont mélangées et la température du mélange est maintenue à 65°C. La quantité d'eau nécessaire est immédiatement ajoutée sous agitation rapide afin de commencer l'hydrolyse du précurseur d'aluminium. L'agitation est poursuivie pendant 4 heures à 65°C jusqu'à homogénéisation du mélange, qui est ensuite introduit dans un autoclave en polytétrafluoroéthylène (PTFE), et placé en étuve à 100°C pendant 24 heures. Ensuite, le mélange est filtré, lavé trois fois avec 50 mL de butan-1-ol, puis séché à température ambiante pendant 24 heures. Le gel résultant est séché en étuve à 80°C pendant 24 heures, puis calciné sous air à 600°C en four à moufle pendant 4 heures (rampe de température : 3°C/min). Finalement, le solide est récupéré, introduit dans un réacteur en quartz et calciné sous flux d'air synthétique + 10% d'eau, à 600°C pendant 4 heures (rampe de température : 5°C/min).

Cette alumine sera notée A(1) dans ce manuscrit.

La partie suivante présente le mode de synthèse des supports aluminés modifiés par des ajouts de métaux de transitions (méthode sol-gel).

### II.1.1.3. Synthèse des alumines modifiées

Les précurseurs des métaux de transitions utilisés pour ces synthèses sont détaillés dans le Tableau 3. La synthèse des supports alumines modifiées par ajouts de métaux de transition suit le même mode opératoire que celui détaillé pour l'alumine sol-gel. La différence se situe lors de l'étape d'ajout de l'eau pour activer l'hydrolyse du précurseur d'aluminium. Cette eau est alors utilisée pour dissoudre les précurseurs métalliques (Zn, Mn, Fe, Ce, Nb) en prenant en compte l'hydratation de ces derniers. Ainsi, le mélange (eau + précurseur métallique) est ajouté pour commencer l'hydrolyse de l'aluminium.

Tableau 3 : précurseurs des éléments incorporés pendant la synthèse des supports alumines sol-gel modifiés.

<i>Composés</i>	<i>Précurseurs</i>
Zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , nitrate de zinc hexahydraté
Titane	$Ti(O^iPr)_4$ , isopropylate de titane
Manganèse	$Mn(NO_3)_2 \cdot 2,48H_2O$ , nitrate de manganèse hydraté
Fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , nitrate de fer (III) nonahydraté
Cérium	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , nitrate de cérium hexahydraté
Niobium	$C_4H_4NNbO_9 \cdot 9,53H_2O$ , oxalate de niobium (V) et ammonium hydraté

Dans le cas spécifique de l'ajout de titane, le précurseur correspondant (isopropylate de titane) s'hydrolyse en présence d'eau. Ce précurseur étant liquide, il est mélangé avec du butanol puis ajouté à la solution (précurseur d'aluminium + tensioactif) dans un premier temps ; lorsque le mélange est homogène, l'eau est ajoutée pour débiter l'hydrolyse.

Dans le cas des supports alumines modifiés avec du zinc présentant la stœchiométrie  $Zn_{0,33}Al_{0,67}O_x$ , la température de calcination en four à moufle a été portée à 800°C ou 1000°C en plus de 600°C.

### II.1.1.4. Bilan des supports préparés et utilisés

Le Tableau 4 présente les supports synthétisés dans le cadre de cette étude.

Tableau 4 : Bilan des supports à base d'alumine préparés. Nom du support, élément(s) incorporé(s) dans la structure de l'alumine, composition, température de calcination sous air sec.

<i>Nom du support</i>	<i>Éléments incorporés dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Composition *</i>	<i>Température de calcination (°C) **</i>
A(1) –sol-gel	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600
A(2) –précipitation	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600
Mn10	Manganèse	Mn <sub>0,1</sub> Al <sub>0,9</sub> O <sub>x</sub>	600
Fe10	Fer	Fe <sub>0,1</sub> Al <sub>0,9</sub> O <sub>x</sub>	600
Ti10	Titane	Ti <sub>0,1</sub> Al <sub>0,9</sub> O <sub>x</sub>	600
Ti20	Titane	Ti <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub> O <sub>x</sub>	600
Ti33	Titane	Ti <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn10	Zinc	Zn <sub>0,1</sub> Al <sub>0,9</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn20	Zinc	Zn <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn33	Zinc	Zn <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn33C800	Zinc	Zn <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub> O <sub>x</sub>	<b>800</b>
Zn33C1000	Zinc	Zn <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub> O <sub>x</sub>	<b>1000</b>
Zn25Mg5	Zinc, magnésium	Zn <sub>0,25</sub> Mg <sub>0,05</sub> Al <sub>0,7</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn20Mg10	Zinc, magnésium	Zn <sub>0,2</sub> Mg <sub>0,1</sub> Al <sub>0,7</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn20Ce10	Zinc, cérium	Zn <sub>0,2</sub> Ce <sub>0,1</sub> Al <sub>0,7</sub> O <sub>x</sub>	600
Zn20Nb10	Zinc, niobium	Zn <sub>0,2</sub> Nb <sub>0,1</sub> Al <sub>0,7</sub> O <sub>x</sub>	600

\* **Composition** : pourcentage atomique de chaque élément du support final. Par exemple, Zn<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>O<sub>x</sub> indique que 10% atomique des ions Al<sup>3+</sup> ont été remplacés par des ions Zn<sup>2+</sup> lors de la préparation du support.

\*\* **Température de calcination (°C)** : température de calcination du support sous air en four à moufle (précédant la calcination sous flux d'air + 10% d'eau en réacteur dynamique).

Ces supports ont ensuite été imprégnés. L'essentiel des études a été menée avec des catalyseurs contenant 2% massique d'argent, mais d'autres éléments ont aussi été imprégnés (Ir, Ru, Cu, Co, In, Gd, Sc) sur l'alumine A(1) préparée par voie sol-gel. D'autres éléments (Ba, La, Mg ou Ti) ont été imprégnés dans des proportions variées sur une alumine industrielle nommée A(4), non présentée précédemment. Les modes opératoires correspondants sont décrits ci-dessous.

## II.1.2. Imprégnation de différents éléments sur les supports

### II.1.2.1. Protocole d'imprégnation de l'argent (sur les supports)

L'imprégnation de l'argent sur les supports de type alumine s'inspire des travaux de Sato *et al.*[3]. Cette imprégnation est effectuée dans l'éthanol plutôt que dans l'eau ; les auteurs ont en effet montré un effet positif de cette méthode d'imprégnation sur la formation d'azote à  $T < 350^{\circ}\text{C}$  en EtOH-SCR. Le mode opératoire pour préparer 1 gramme de catalyseur Ag(2%pds)/support est le suivant : dans un premier temps, 31,5 mg de nitrate d'argent sont placés dans un bécher avec 30 mL d'éthanol pur. Le mélange est porté à  $70^{\circ}\text{C}$  sous agitation magnétique jusqu'à dissolution du sel d'argent. Afin d'éviter l'évaporation de l'éthanol, un verre de montre est placé au dessus du bécher pour condenser les vapeurs d'éthanol. 980 mg de support (diamètre de grain inférieur à  $100\ \mu\text{m}$ ) sont alors ajoutés à la solution de nitrate d'argent, et le mélange est agité à  $70^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. Ensuite, le solide est récupéré par filtration sur Büchner, lavé trois fois avec 10 mL d'éthanol, puis séché en étuve à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 16 heures. L'échantillon est ensuite calciné à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 4h sous air synthétique et 10% d'eau (rampe de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Ce traitement de calcination est le même que celui appliqué aux supports.

### II.1.2.2 Imprégnation du platine sur A(1)

La méthode d'imprégnation du platine sur l'alumine est similaire à celle de l'argent. Le précurseur de platine (2,4 pentanedione de platine (II)) remplace simplement le nitrate d'argent dans le protocole décrit ci-dessus. Ce précurseur a été choisi pour sa miscibilité dans l'éthanol.

La partie suivante concerne la préparation de catalyseurs bimétalliques.

### II.1.2.3. Préparation de bimétalliques Ag-X/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce paragraphe présente la méthode de préparation des bimétalliques Ag-X/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec  $X = \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{In}, \text{Gd}, \text{Sc}$ . La formule exacte de ces bimétalliques est Ag(2%pds)-X(0,5%pds)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le support utilisé est l'alumine préparée par voie sol-gel présentée précédemment.

Le mode de préparation des bimétalliques est similaire à celui de l'imprégnation de l'argent sur l'alumine (*cf.* §II.1.2.1). Les précurseurs des métaux X ont été choisis pour leur miscibilité

dans l'éthanol (ex : 2,4-pentanedione d'iridium (III)), et sont dissous en même temps que l'argent dans les 30 mL d'éthanol utilisés lors de la préparation. Les sels précurseurs des métaux sont détaillés Tableau 5.

Tableau 5 : précurseurs des éléments imprégnés sur l'alumine A(1).

<b>Composés</b>	<b>Précurseurs</b>
Ir	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , 2,4-pentanedione d'iridium (III)
Ru	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , 2,4-pentanedione de ruthénium (III)
Cu	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de cuivre (II) hémipentahydraté
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de cobalt (II) hexahydraté
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ , nitrate d'indium (III) hydraté
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de gadolinium (III) hexahydraté
Sc	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,1\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de scandium (III) hydraté

#### II.1.2.4. Ajout de différents éléments (Ba, La, Mg ou Ti) sur l'alumine A(4)

Plusieurs éléments (Ba, La, Mg ou Ti) ont été imprégnés en surface d'une alumine nommée A(4), d'origine industrielle. Les concentrations en éléments ont été calculées afin d'obtenir les catalyseurs détaillés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Eléments imprégnés sur l'alumine A(4) : pourcentage et précurseur.

<b>Catalyseur</b>	<b>% massique d'oxyde imprégné</b>	<b>Précurseurs de l'élément imprégné</b>
$\text{BaO}(20\% \text{pds})-\text{Al}_2\text{O}_3$	20% BaO	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , nitrate de baryum
$\text{La}_2\text{O}_3(20\% \text{pds})-\text{Al}_2\text{O}_3$	20% $\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de lanthane (III) hexahydraté
$\text{MgO}(20\% \text{pds})-\text{Al}_2\text{O}_3$	20% MgO	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de magnésium hexahydraté
$\text{TiO}_2(3\% \text{pds})-\text{Al}_2\text{O}_3$	3% $\text{TiO}_2$	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , isopropylate de titane
$\text{TiO}_2(0,1\% \text{pds})-\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1% $\text{TiO}_2$	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , isopropylate de titane

La méthode d'imprégnation du titane sur l'alumine A(4) est similaire à celle de l'argent. Le précurseur de l'élément désiré remplace simplement le nitrate d'argent dans le protocole décrit précédemment (cf. §II.1.2.1).

La méthode d'imprégnation de Ba, La et Mg sur l'alumine A(4) est également similaire à celle de l'argent, aux différences près suivantes :

1. le solvant utilisé est l'eau au lieu de l'éthanol ;
2. l'évacuation du solvant est effectuée par chauffage sur bain de sable à 60°C, au lieu d'une filtration sur Büchner.

La deuxième partie de ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les catalyseurs.

## II.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les catalyseurs préparés au cours de cette étude, certaines étant dédiées à la caractérisation du support (alumine), d'autres à celles du métal (argent). Ces techniques sont résumées ci-dessous :

1. **Support** : adsorption -désorption d'azote (méthodes BET et BJH), diffraction des rayons X, adsorption de pyridine suivie par infrarouge ;
2. **Métal** : spectrométrie UV-Visible, microscopie électronique à transmission, réduction en température programmée, échange isotopique de l'oxygène, analyse élémentaire par ICP.

### II.2.1. Adsorption – désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse (méthode BJH) et le volume poreux.

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit -196°C.

La surface spécifique est déterminée à partir de la portion linéaire de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller) pour des mesures effectuées aux faibles valeurs de pression relative ( $P/P_0 < 0,2$ ) :

$$\frac{1}{W \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (II.1)$$

Avec : **W** : masse adsorbée ;

**W<sub>m</sub>** : masse adsorbée d'une monocouche ;

**P** : pression de l'adsorbat ;

**P<sub>0</sub>** : pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme ;

**C** : constante B.E.T., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche.

Les valeurs de  $W_m$  et  $C$ , déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la surface occupée par une molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ) permettent de calculer la surface de l'échantillon.

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression  $P$  à un rayon de pore :

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{f V_m \gamma}{(r_p - t) R T} \quad (II.2)$$

Avec : **f** : facteur propre à la forme des pores ( $f = 2$  pour un pore cylindrique) ;

**V<sub>m</sub>** : volume molaire de l'azote liquide ( $V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) ;

**γ** : tension superficielle de l'azote liquide ( $\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ) ;

**r<sub>p</sub>** : rayon du ménisque ;

**t** : épaisseur de la monocouche adsorbée ;

**R** : constante des gaz parfaits ;

**T** : température absolue en K.

Pratiquement, une masse connue d'échantillon (environ 100 mg) est dégazée à  $250^\circ\text{C}$  sous vide pendant 8 h. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée à  $-196^\circ\text{C}$  sur un appareil TRISTAR de MICROMERITICS.

## II.2.2. Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des supports a été examinée par diffraction des rayons X. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un

échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation II.3) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (II.3)$$

Avec :  $d_{hkl}$  : distance réticulaire ;

$\theta$  : angle de Bragg (rad) ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas,  $\lambda = 1,5406$  nm ;

$n$  : ordre des raies.

L'analyse de la position des raies de diffraction, en lien avec leur intensité respective, permet en s'appuyant sur la base de données de l'ICCD de retrouver la structure cristalline de l'échantillon.

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Laue-Scherrer, équation II.4, après correction de la largeur instrumentale :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.4)$$

Avec :  $D$  : taille moyenne des cristaux ;

$K$  : constante dépendant de la forme des cristaux,  $K = 0,89$  pour des cristaux sphériques ;

$\theta$  : angle de Bragg (rad) ;

$\beta$  : obtenu par la formule  $\beta^2 = B^2 - b^2$ , avec  $B$ , largeur à mi-hauteur effective du pic de diffraction en radian et  $b$ , largeur à mi-hauteur de la réflexion  $2\theta = 30^\circ$  obtenue sur le composé LaB<sub>6</sub> (présentant des tailles de particules supérieures à 150 nm).

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5406$  Å) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $0,05^\circ$  (un pas toutes les 2 s).

### II.2.3. Adsorption de pyridine suivie par infrarouge

La pyridine est une molécule sonde très largement utilisée qui permet de caractériser les propriétés acides d'un solide (acidité de Lewis et Brønsted) [4]. La différenciation des formes d'adsorption sur un solide peut se faire en analysant les fréquences des vibrations de cycle de la pyridine ( $\nu_{19a}$ ,  $\nu_{19b}$ ,  $\nu_{8a}$  et  $\nu_{8b}$ ). L'attribution des bandes infrarouges observées par adsorption de pyridine sur un solide est résumée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Attribution des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la pyridine suivant le mode d'adsorption avec la surface [5].

Mode de vibration	Physisorption	Liaison-H (PyH)	Coordination (PyL)	Protonation (PyH <sup>+</sup> )
$\nu_{8a}$	1580	1595	16 5-1615	1638
$\nu_{8b}$	1572	1593	1577	1620
$\nu_{19a}$	1482	1490	1490	1490
$\nu_{19b}$	1439	1438	1450	1545

Un exemple de spectre infrarouge obtenu par adsorption de pyridine sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puis évacuation à  $200^\circ\text{C}$  est présenté Figure 1.

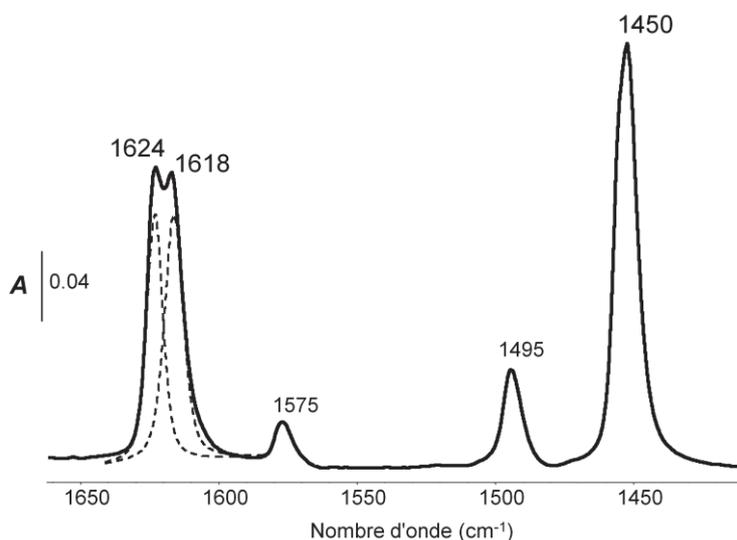


Figure 1 : Différence de spectres infrarouges représentative de l'adsorption de pyridine sur les sites acides d'un support alumine, après thermodesorption à  $200^\circ\text{C}$ . Courbes en pointillées : exemple de déconvolution du doublet de bande propre au mode de vibration  $\nu_{8a}$ .

Les bandes caractéristiques de la protonation de la pyridine ( $\text{PyH}^+$ ) sur les sites acides de Brönsted de l'alumine ne sont pas observées : ceci illustre la faible acidité des ses groupements hydroxyles, et limite la caractérisation du support aux sites acides de Lewis (bandes de coordination de la pyridine, PyL). Ces derniers sont caractérisés par l'intermédiaire des deux modes de vibrations suivants :

1. mode de vibration  $\nu_{19b}$  ( $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$ ) : l'intégration de cette bande permet de quantifier les sites acides totaux en surface de l'alumine, en utilisant le coefficient d'extinction molaire de cette bande ( $\epsilon_{\nu_{19b}} = 1,5 \text{ cm } \mu\text{mol}$  [6]) ;
2. mode de vibration  $\nu_{8a}$  ( $\nu = 1625\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ ) : la déconvolution du doublet de bande

permet de distinguer les distributions du type et de la force des sites acides de Lewis. La bande au plus haut nombre d'onde ( $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à la pyridine coordonnée sur des sites acides de Lewis forts ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ), tandis que celle à  $\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$  correspond préférentiellement à la coordination de la pyridine sur des sites acides de Lewis faibles ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ), avec toutefois une participation mineure des sites  $\text{Al}_{\text{IV}}$  [7].

L'intégration et la déconvolution des bandes infrarouges sont obtenues par le logiciel OMNIC. La largeur à mi-hauteur des bandes de décomposition a été fixée à  $7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons (alumine, et alumines modifiées). Les bandes sont de type gaussienne/lorentzienne. Un exemple de déconvolution est illustré en pointillé sur la Figure 1.

De plus, après activation de l'échantillon (mais avant adsorption de la pyridine), l'étude des spectres infrarouges de l'alumine dans le domaine spectral  $3900\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  permet de caractériser les sites hydroxydes de surface de ce support. La Figure 2 présente les bandes infrarouges observées, en relation avec la nature du site hydroxyde qu'elles caractérisent (notation de Knözinger [8]).

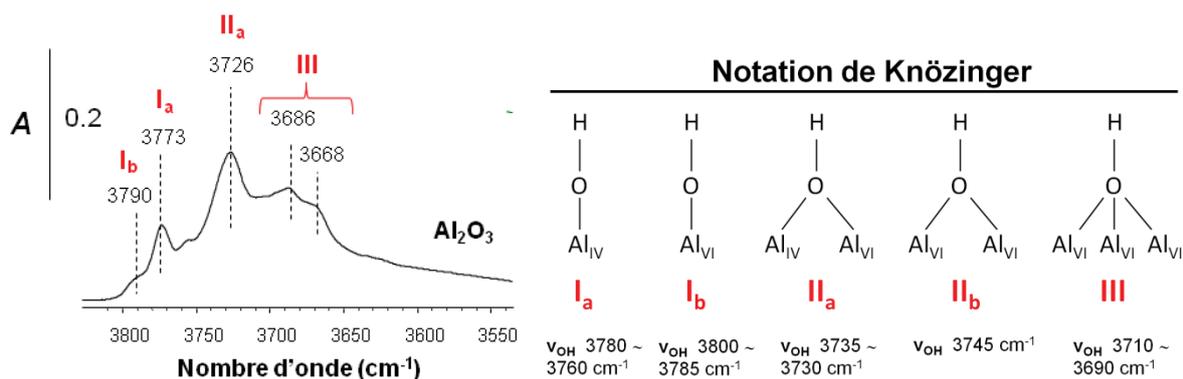


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'alumine, après activation sous vide à  $500^\circ\text{C}$  : bandes caractéristiques des sites hydroxydes de surface et notation de Knözinger [8].

L'acidité de ces groupements hydroxyles peut être évaluée en calculant leur charge partielle. Ainsi, le groupement  $-\text{OH}$  le plus électropositif, donc le plus acide (type III) présente la fréquence  $\nu_{(\text{OH})}$  la plus basse. Inversement, la fréquence la plus élevée est attribuée à des  $-\text{OH}$  basiques ( $\text{I}_a$  et  $\text{I}_b$ ).

En pratique, les spectres sont obtenus sur un spectromètre Nicolet Nexus équipé d'un détecteur DTGS (Deutérium TriGlycérine Sulfure) et d'une séparatrice en KBr. L'acquisition des spectres s'effectue avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 64 scans. Les échantillons étudiés sont broyés et pastillés (les spectres présentés dans cette étude sont normés à  $10 \text{ mg/cm}^2$ ). Ces

échantillons sont ensuite placés dans une cellule infrarouge où ils sont activés à 500°C sous vide pendant 1 heure. La température est ensuite baissée jusqu'à 50°C, et une pression  $P = 200$  Pa de pyridine est mise en contact avec l'échantillon. Puis la pyridine est évacuée sous vide à 50°C, et un spectre infrarouge de l'échantillon est enregistré. La même démarche est ensuite effectuée par palier de 50°C jusqu'à 500°C (sans adsorption supplémentaire de pyridine).

#### **II.2.4. Spectrophotométrie UV-visible sur poudre**

La spectrophotométrie UV-visible sur poudre permet de mesurer l'intensité lumineuse diffusée par un échantillon lorsque ce dernier est soumis à un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde est située dans le domaine ultraviolet (190 - 400 nm) ou visible (400 -1100 nm).

L'échantillon est broyé, puis placé sur un porte-échantillon et aplani avec une plaque en verre afin que sa surface soit la plus lisse possible. L'ensemble est ensuite placé dans un dispositif nommé « mante religieuse », équipé d'un double monochromateur, qui permet de travailler en réflexion diffuse sur les échantillons. L'appareil de mesure est un Cary 5000, équipé d'une lampe au deutérium pour les longueurs d'onde comprises en 190 et 330 nm, et d'une lampe au tungstène pour celles comprises entre 310 et 800 nm.

#### **II.2.5. Microscopie électronique à transmission et EDS**

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, plusieurs phénomènes se produisent (diffusion des électrons incidents, diffusion des électrons, diffraction des électrons). L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés. En effet, les électrons absorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image, les électrons ralentis déterminent le contraste de phase de l'image, et les électrons diffractés déterminent la structure fine de l'image.

De plus l'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, le spectre d'émission de photons X d'un échantillon peut être obtenu, dont l'étude permet de fournir une analyse semi-quantitative de l'échantillon (EDS).

L'appareil utilisé est un JEOL 2100. Les électrons proviennent d'une source de  $\text{LaB}_6$  et sont

accélérés à 200 kV. Les échantillons sont mis en suspension dans de l'éthanol, dispersés au moyen d'ultrason, puis une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre utilisée comme porte échantillon du microscope.

### II.2.6. Réduction en température programmée

La réduction en température programmée est une technique utilisée pour différencier des espèces en fonction de leur réductibilité. Cette technique permet d'obtenir la quantité d'hydrogène consommé par un catalyseur lorsque ce dernier est soumis à un gradient de température sous un mélange réducteur (1% H<sub>2</sub>/Ar). Par exemple, la courbe présentée Figure 3 montre la réduction de l'argent sur un catalyseur de référence Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ag/A(1), alumine préparée par voie sol-gel *cf.* §II.1.1.2).

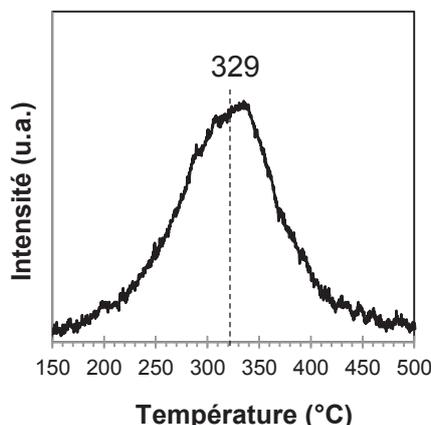
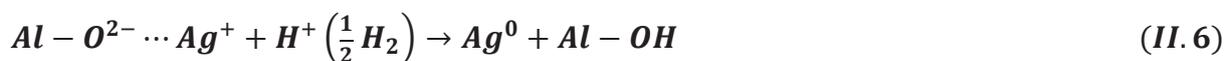


Figure 3 : Courbe de réduction en température programmée (RTP) du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mélange réducteur : 1% H<sub>2</sub>/Ar, débit total = 30 mL/min, m (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 150 mg.

La Figure 3 permet d'obtenir deux types d'informations : premièrement, l'intégration du pic de réduction permet de déterminer la quantité d'espèces Ag<sup>I</sup> présentes sur le catalyseur. Il est peu probable que des espèces AgO ou Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit présentes sur l'alumine, car ces dernières ne sont pas stables thermiquement et ne sont formées qu'en présence d'un oxydant puissant [9]. Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> s'apparentant à des espèces Ag<sub>2</sub>O, les deux réactions suivantes de réduction sont considérées :



Ces réactions montrent qu'une mole d'hydrogène est consommée pour deux moles d'argent :

la quantité d'hydrogène consommée permet donc de déduire la quantité d'argent sous forme oxydée sur l'alumine.

Pratiquement, l'échantillon est placé dans un réacteur en U, puis l'ensemble est introduit dans un four tubulaire. L'échantillon est alors traité à 550°C sous flux d'air synthétique (rampe de 5°C/min) pendant 1 heure. L'échantillon est ensuite amené à température ambiante sous argon, puis est placé sous flux de 1%H<sub>2</sub>/Ar. La température est alors augmentée jusqu'à 500°C, avec une rampe de 3°C/min : en parallèle, la consommation de H<sub>2</sub> est analysée par spectrométrie de masse.

### II.2.7. Echange isotopique de l'oxygène

L'objectif de cette technique est de déterminer à quelle température l'alumine échange des oxygènes de sa structure avec de l'oxygène gazeux.

La réaction d'échange peut être décrite par l'équation II.7 :



Trois mécanismes peuvent cependant être distingués [10] :

- *Réaction d'équilibrage ou homoéchange*

Ce mécanisme consiste en un processus d'adsorption-désorption d'une molécule de O<sub>2</sub> de la phase gazeuse à la surface du catalyseur. L'oxygène du solide ne participe pas à la réaction et les fractions en <sup>18</sup>O et <sup>16</sup>O dans la phase gazeuse restent constantes. Cette réaction peut être décrite ainsi :



- *Hétéroéchange simple*

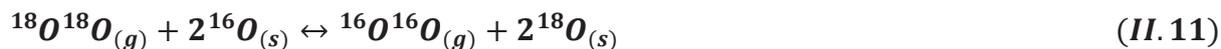
Contrairement à la réaction précédente, cette réaction nécessite la participation d'un oxygène du solide avec un oxygène de la phase gazeuse :



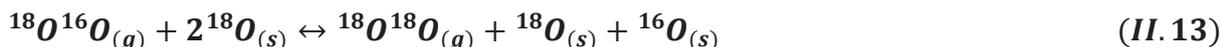
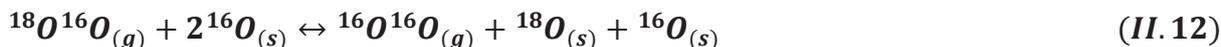
- *Hétéroéchange complexe*

Cette réaction implique un échange simultané de deux atomes d'oxygène de la phase gazeuse

avec deux atomes d'oxygène du solide :



De plus, la présence de l'isotopomère dans la phase gazeuse (produit lors de la réaction d'échange simple) implique deux autres réactions d'échange possibles :



Les tests ont été réalisés dans un microréacteur tubulaire placé dans un four avec une recirculation du gaz. Le microréacteur est couplé à un spectromètre de masse quadripolaire. La pression de fuite dans la chambre d'ionisation est réglée à  $10^{-6}$  mbar par une thermovanne.

Pour la réaction d'échange, 20 mg de catalyseur sont placés dans le réacteur tubulaire. Le catalyseur est activé sous flux de  $^{16}\text{O}_2$  pur (débit de 20 mL/min, rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) jusqu'à la température d'échange. Après stabilisation à cette température, le système est placé sous vide pendant 30 min et une pression de 50 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  est ensuite introduite. L'évolution des pressions partielles des trois isotopomères (masses 32 ( $^{16}\text{O}_2$ ), 34 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ), 36 ( $^{18}\text{O}_2$ ) et 44 ( $\text{C}^{16}\text{O}_2$ )) ainsi que la masse 28 ( $\text{N}_2$ , pour détecter les fuites possibles et/ou la formation éventuelle de  $\text{C}^{16}\text{O}$ ) sont suivis par spectrométrie de masse. La réaction d'échange est effectuée entre  $400^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

### II.2.8. Analyse élémentaire (ICP)

Le catalyseur étudié est minéralisé dans un premier temps. La solution obtenue est excitée thermiquement par plasma et les atomes présents dans la solution émettent des photons. La fréquence des photons est caractéristique de l'atome excité, et la quantité de photons est proportionnelle au nombre d'atomes : un spectre quantitatif contenant les raies des atomes constituant l'échantillon est alors obtenu.

Les échantillons ont été analysés au service central d'analyse du CNRS.

La dernière partie de ce chapitre présente le test de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol.

## II.3. Test catalytique de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol

### II.3.1. Montage expérimental et mélange réactionnel

La mesure de l'activité des catalyseurs en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol a nécessité la réalisation d'un montage spécifique permettant de simuler la composition d'un gaz d'échappement de moteur diesel. Le mélange réactionnel utilisé est présenté dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition du mélange réactionnel\*.

<b>Composés</b>	Ethanol	NO	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
<b>Concentration</b>	1200 ppm	400 ppm	500 ppm	167 ppm	8 %	10 %	10 %	Complément

\* Débit total = 200 mL/min ; m(catalyseur) = 51 mg ; VVH = 150 000 h<sup>-1</sup>.

Le réducteur utilisé pour réduire NO est principalement l'éthanol (CO et H<sub>2</sub> sont également présents). Le mélange est pauvre (O<sub>2</sub> est en large excès), et la réaction est effectuée en présence de 10% d'eau et 10% de CO<sub>2</sub>. Le montage réactionnel utilisé pour procéder aux tests catalytiques est présenté Figure 4.

Les gaz N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO et CO/H<sub>2</sub> sont stockés dans des bouteilles de gaz spécifiques, des débitmètres massiques (Brooks) permettant de réguler leur débit. L'eau et l'éthanol sont placés dans des saturateurs, et entraînés respectivement par barbotage de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. La température des saturateurs est réglée à 61°C pour l'eau, -2,3°C pour l'éthanol. Afin d'éviter tout problème de condensation, tous les tubes situés après les saturateurs sont chauffés à 90°C (traits indiqués en gras sur le schéma représenté Figure 4).

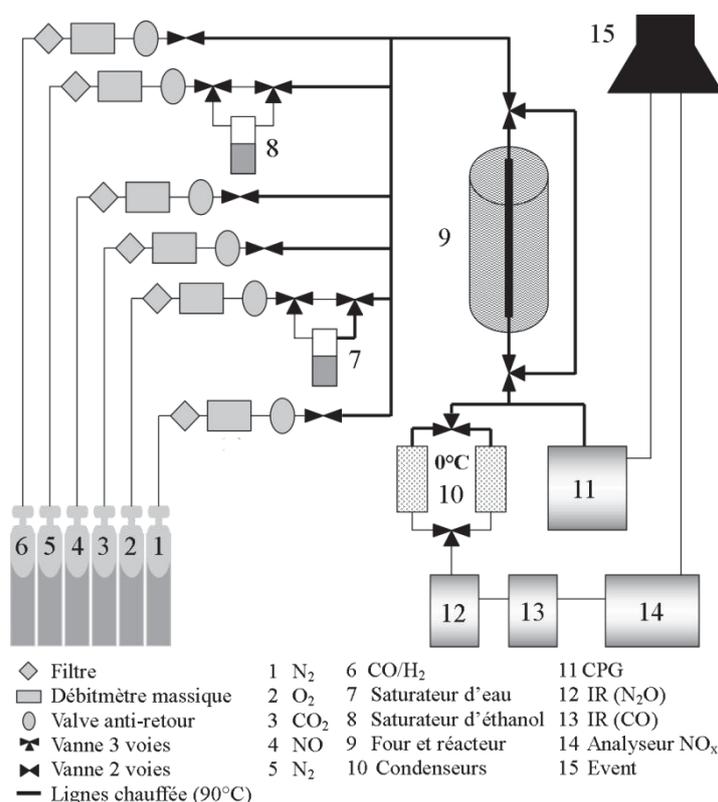


Figure 4 : Schéma du montage réactionnel de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol.

Le catalyseur est quant à lui introduit dans un réacteur en quartz, sur un lit de laine de quartz changé entre chaque test. Ce réacteur est placé dans un four tubulaire dont la température est réglée par un régulateur-programmateur. Un thermocouple de lecture (chromel-alumel de type K) est placé dans un puits thermométrique à hauteur du lit catalytique. Un circuit de « by-pass » contourne le système four + réacteur afin de pouvoir réguler le mélange gazeux quand un catalyseur est placé dans le four.

Enfin, l'analyse du mélange gazeux comporte deux voies. Une partie mineure du mélange réactionnel est envoyée sur un chromatographe phase gaz (Varian 3400 ; colonne de séparation : Supelco HayeSep R, 60-80, 1/8'\*2000 mm) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, permettant d'analyser l'éthanol et les autres produits carbonés formés par transformation de l'éthanol (acétaldéhyde, éthylène, méthanol, formaldéhyde, etc.). Une seconde partie du mélange gazeux est envoyée sur deux analyseurs infrarouges spécifiques (COSMA Beryl 100) détectant respectivement N<sub>2</sub>O et CO, ainsi que sur un appareil de chimiluminescence (Monitor Europe ML9841AS) analysant NO et NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>). Ces trois appareils n'étant pas conçu pour travailler en présence d'eau (le mélange réactionnel contient 10% d'eau), cette dernière est condensée en amont des analyseurs. L'eau recueillie dans les

condenseurs est analysée par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHHP), afin d'analyser la présence éventuelle d'ions nitrites / nitrates (colonne de séparation : Agilent Eclipse XDB-C18, 5 $\mu$ m, 4,6\*50 mm) ou ammoniums (colonne de séparation : Alltech Universal Cation, 7 $\mu$ m, 4,6\*100 mm) dissous dans l'eau. Les ions nitrites / nitrates analysés sont ajoutés à la fraction des NO<sub>x</sub> non convertis détectés par chimiluminescence. L'analyse des ions ammoniums permet d'obtenir la conversion des NO<sub>x</sub> en NH<sub>3</sub>. Ponctuellement, le mélange gazeux est vérifié par un deuxième système d'analyse ne nécessitant pas de piégeage de l'eau : un appareil infrarouge (MKS MultiGas 2030 FT-IR) détectant notamment les produits suivants : éthanol, acétaldéhyde, méthanol, formaldéhyde, éthylène, CO, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O ainsi que l'eau. Dans les deux cas, les produits de réaction CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont calculés par différence [C = concentration en produit formé, sauf modification indiquée (ppm)] :

$$C_{CO_2} = [2C_{\text{éthanol converti}} - (2C_{CH_3CHO} + 2C_{C_2H_4} + C_{CH_3OH} + C_{CH_2O} + C_{CO})] \quad (II.14)$$

$$C_{N_2} = [C_{NO \text{ converti}} - (C_{NO_2} + C_{NH_3} + 2C_{N_2O})]/2 \quad (II.15)$$

### II.3.2. Conditions opératoires

Les tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sont effectués avec 51 mg de catalyseur, pour un débit total de 200 mL/min afin d'obtenir une vitesse volumique horaire (VVH) proche de 150 000 h<sup>-1</sup>. Le catalyseur est placé dans le four tubulaire, puis il subit une montée en température (rampe de 5°C/min) jusqu'à 550°C sous flux d'air synthétique sec (débit de 200 mL/min), suivi d'un palier de 20 minutes. L'objectif de ce prétraitement oxydant *in-situ* est d'éliminer tout composé pouvant être adsorbé en surface du catalyseur, et obtenir un état de surface standardisé pour chaque catalyseur.

Après ce prétraitement, la température du four est diminuée (sous flux d'air synthétique) jusqu'à 150°C, qui correspond à la première température de test, puis le mélange complet est introduit. Le catalyseur est ensuite testé à 250°C, 300°C, 350°C, 450°C et 550°C, avec une rampe de 5°C/min entre chaque température. L'activité du catalyseur est relevée lorsque les concentrations des produits analysés en sortie de réacteur sont stabilisées. De plus à chaque température, l'eau est piégée pendant 30 minutes (à partir du moment où les réponses sont stables) dans un condenseur initialement sec. Cette eau est ensuite analysée par CLHHP afin de compléter le bilan en produits azotés (NO<sub>x</sub> et NH<sub>3</sub>) comme décrit précédemment. Entre chaque température, le mélange réactionnel est dérivé vers le circuit de « by-pass » afin de vérifier les valeurs des concentrations en réactifs.

- [1] P. Bai, W. Xing, Z. Zhang, Z. Yan, *Material Letters* 59 (2005) 3128-3131.
- [2] H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (2005) 61-68.
- [3] T. Sato, S. Goto, Q. Tang, S. Yin, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 2247-2253.
- [4] E.P. Parry, *Journal of Catalysis* 2 (1963) 371-379.
- [5] P.O. Scokart, F.D. Declerck, R.E. Sempels, P.G. Rouxhet, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 73 (1977) 359-371.
- [6] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, *Microporous Materials* 3 (1994) 133-148.
- [7] C. Morterra, G. Magnacca, *Catalysis Today* 27 (1996) 497-532.
- [8] H. Knozinger, P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 17 (1978) 31-70.
- [9] A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, *Applied Catalysis A-General* 120 (1994) 7-15.
- [10] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 9429-9438.

---

Chapitre III. Réduction sélective catalytique des  
NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---



<b><u>Chapitre III. Réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....	<b>73</b>
<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>76</b>
<b><u>III.1. Etudes préliminaires</u></b> .....	<b>77</b>
III.1.1. <u>Méthode d'imprégnation de l'argent</u> .....	77
III.1.2. <u>Etude de cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir de supports γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> différents</u> .....	78
III.1.2.1. <u>Caractérisations physico-chimiques et structurales des catalyseurs</u> .....	78
III.1.2.1.a. <u>Propriété texturales des supports γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	78
III.1.2.1.b. <u>Structure cristalline des supports γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	79
III.1.2.1.c. <u>Taille et nature des particules d'argent déposées sur γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	80
III.1.2.1.d. <u>Propriétés acido-basique des supports γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	81
III.1.2.1.e. <u>Pureté des supports γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	83
III.1.2.2. <u>Tests des catalyseurs en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol</u> .....	83
III.1.2.2.a. <u>Importance du pourcentage d'argent déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en test catalytique</u> . 84	
III.1.2.2.b. <u>Importance du support γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé en test catalytique</u> .....	84
<b><u>III.2. Etude de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par des ajouts de différents éléments</u></b> .....	<b>87</b>
III.2.1. <u>Ajout d'éléments acides ou basiques par imprégnation</u> .....	87
III.2.2. <u>Ajout de métaux de transitions par cohydrolyse</u> .....	88
III.2.3. <u>Ajout du titane dans l'alumine</u> .....	89
III.2.4. <u>Ajout du zinc dans l'alumine</u> .....	91
III.2.4.1. <u>Structure cristalline des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></u> .....	94
III.2.4.2. <u>Caractérisation de l'argent déposé sur les supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></u> .....	95
III.2.4.3. <u>Propriétés acido-basiques des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub></u> .....	101
<b><u>III.3. Formation d'ammoniac sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....	<b>103</b>
<b><u>III.4. Limitation de l'émission de NH<sub>3</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....	<b>105</b>
III.4.1. <u>Tests de catalyseurs Ag/Zn<sub>0,2</sub>X<sub>0,1</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>x</sub> (X = Ce, Nb ou Mg)</u> .....	105
III.4.2. <u>Double lit catalytique (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</u> .....	107
<b><u>III.5. Tests de bimétalliques Ag-X(0.5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....	<b>110</b>
<b><u>Conclusions</u></b> .....	<b>112</b>

## Introduction

L'étude bibliographique de la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol a montré que le catalyseur le plus actif pour cette réaction est Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1], mais que la réaction n'est pas active avant 300°C, ce qui limite son application en sortie de moteur Diesel. L'objectif principal de cette étude est donc d'améliorer l'activité de ce catalyseur en dessous de 300°C.

En étude préliminaire, cinq alumines de provenance différentes (trois commerciales et deux préparées au LACCO) ont été imprégnées avec de l'argent et testées en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. Les catalyseurs ont ensuite été caractérisés par l'intermédiaire de différentes techniques expérimentales (adsorption d'azote, DRX, MET, adsorption de pyridine ou de CO<sub>2</sub> suivie par infrarouge) afin de déterminer les paramètres (dispersion de l'argent, propriétés acides-bases des supports par exemple) responsables de l'activité de formation d'azote en EtOH-SCR.

Ensuite, deux voies de recherches ont été explorées afin d'améliorer l'activité du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température : modifier le support, ou bien la phase métallique.

Dans un premier temps, une alumine commerciale a été modifiée par imprégnation « classique » d'un élément basique (La, Mg ou Ba) ou acide (Ti) sur sa surface. Les supports ainsi préparés ont été imprégnés avec de l'argent puis testés en EtOH-SCR.

Ensuite, une alumine préparée par voie sol-gel au laboratoire a été modifiée par des ajouts de métaux de transition (Mn, Fe, Ti et Zn). Ces métaux sont ajoutés lors de l'étape d'hydrolyse du précurseur d'aluminium, afin d'incorporer ces derniers dans la matrice de l'alumine. Les supports ainsi préparés ont été imprégnés avec de l'argent, puis testés en EtOH-SCR. Les catalyseurs correspondants ont été caractérisés par plusieurs techniques expérimentales (adsorption d'azote, DRX, MET, adsorption de pyridine ou de CO<sub>2</sub> suivie par infrarouge, UV-Visible et RTP), et les résultats des caractérisations ont été mis en regard avec ceux des tests catalytiques.

Dans la dernière partie de cette étude, la phase métallique du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (support alumine sol-gel) a été modifiée en ajoutant un second métal (Ru, Ir, Cu, Co, Gd, In, Sc) en plus de l'argent. L'influence de la présence d'un second métal a été observée sur les résultats catalytiques.

## III.1. Etudes préliminaires

### III.1.1. Méthode d'imprégnation de l'argent

L'étape d'imprégnation de 2% massique d'argent sur l'alumine, détaillée §II.1.2.1, est effectuée dans l'éthanol. Ce solvant a été préféré à l'eau pour plusieurs raisons : la raison principale est que cette méthode d'imprégnation permet d'obtenir de meilleurs résultats catalytiques en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, par rapport à un catalyseur dont l'imprégnation de l'argent est effectuée dans l'eau. Ce résultat a été vérifié sur plusieurs supports alumines et alumines modifiés avec des ajouts de métaux de transition, et est en accord avec les conclusions de Sato *et al.* [2]. Ensuite, la mise en œuvre de cette imprégnation est optimisée par rapport à une imprégnation en évaporateur rotatif : l'imprégnation de l'argent sur l'alumine est limitée à 30 minutes, le solvant est évacué par filtration. Elle nécessite très peu de verrerie (un bécher, un barreau aimantée et un verre de montre), et limite ainsi les problèmes de contamination ou de perte d'échantillon sur les parois.

Afin de vérifier simultanément le pourcentage d'argent déposé sur des supports différents et la reproductibilité de cette méthode d'imprégnation, les trois catalyseurs suivants ont été préparés, et le pourcentage massique d'argent déposé respectivement sur ces supports a été analysé par ICP (*cf.* §II.2.8) :

1. Deux catalyseurs argent déposé sur une alumine sol-gel préparée au laboratoire nommée A(1) (*cf.* II.1.1.2). Ces catalyseurs, nommés Ag/A(1)<sub>1</sub> et Ag/A(1)<sub>2</sub>, proviennent de deux imprégnations distinctes. Ces catalyseurs sont préparés afin de vérifier simultanément la validité et la reproductibilité de la méthode d'imprégnation de l'argent sur les supports ;
2. Un catalyseur argent déposé sur une alumine sol-gel préparée au laboratoire et modifiée avec 33% atomique de zinc (*cf.* II.1.1.3) : ce catalyseur est nommé Ag/Zn33. Ce catalyseur est préparé afin de vérifier que la méthode d'imprégnation est valide pour des supports autres que l'alumine pure.

Tableau 1 : Impuretés liées à la méthode de préparation des alumines.

<b>Catalyseur</b>	<b>Teneur en Ag théorique (%)</b>	<b>Teneur en Ag réelle (%)</b>
Ag/A(1)-1	2,0	1,95
Ag/A(1)-2	2,0	1,94
Ag/Zn33	2,0	1,91

Le Tableau 1 montre que pour les deux catalyseurs argent déposé sur l'alumine sol-gel A(1), la teneur en argent réelle déposée (1,95% et 1,94%) est très proche de la teneur théorique imprégnée (2,0%). Ces résultats montrent que la méthode d'imprégnation de l'argent dans l'éthanol est valide et reproductible à la fois. Ensuite, la teneur réelle en argent déposée sur le catalyseur Ag/Zn33 est proche de la valeur théorique : 1,91%, contre 2,0% en théorie. Ce résultat montre que la méthode d'imprégnation peut être appliquée à d'autres supports que l'alumine pure.

Dans un deuxième temps, l'influence de la teneur en argent et du support alumine sur la formation d'azote en EtOH-SCR ont été étudiées.

### **III.1.2. Etude de cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir de supports $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> différents**

Cinq alumines différentes ont été choisies et imprégnées avec différents pourcentages d'argent (entre 1 et 4%). Trois de ces alumines sont commerciales (A(3), A(4) et A(5)) et deux ont été synthétisées au laboratoire (A(1) et A(2)). L'alumine A(1) est une alumine préparée par voie sol-gel (*cf.* §II.1.1.2), tandis que A(2) est préparée par précipitation (*cf.* § II.1.1.1). La première partie de cette étude présente les différentes caractérisations physico-chimiques et structurales de ces catalyseurs. La seconde partie développe l'activité de ces catalyseurs en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, dont la teneur en Ag a été variée entre 1 et 4%<sub>pds</sub>.

#### **III.1.2.1. Caractérisations physico-chimiques et structurales des catalyseurs**

##### *III.1.2.1.a. Propriété texturales des supports $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Le Tableau 2 rappelle les propriétés texturales respectives aux cinq supports de type alumine utilisés pour cette étude (données obtenues par adsorption d'azote, *cf.* II.2.1). Les résultats présentés sont obtenus après calcination des supports à 600°C, sous atmosphère hydrothermale (flux d'air synthétique + 10% d'eau).

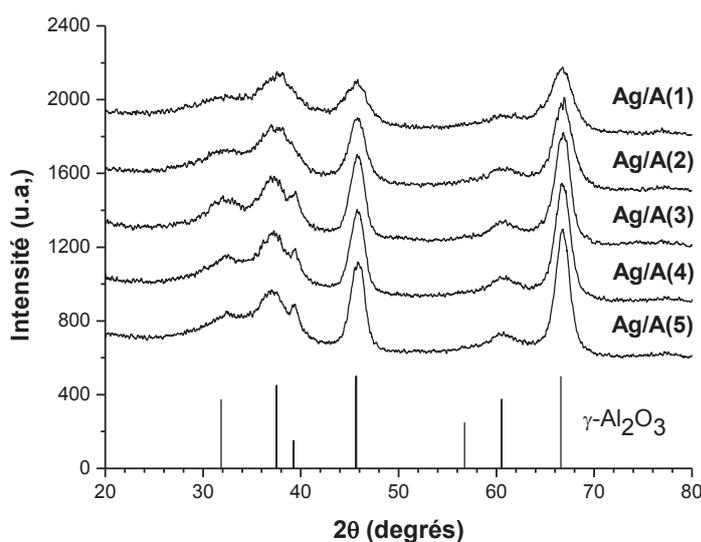
Tableau 2 : Propriétés texturales (obtenues par adsorption d'azote) de cinq alumines gamma différentes.

<b>Alumine</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub> (nm)</b>
A(1)	263	1,13	9,6
A(2)	186	0,29	5,3
A(3)	164	0,84	12,8
A(4)	156	0,48	9,4
A(5)	138	0,45	9,0

L'alumine A(1) synthétisée par sol-gel possède la surface spécifique la plus élevée (263 m<sup>2</sup>/g), suivie de l'alumine A(2) préparée par précipitation (186 m<sup>2</sup>/g). Les trois alumines commerciales A(3), A(4) et A(5) possèdent une surface spécifique plus faible (entre 138 et 164 m<sup>2</sup>/g). Concernant le diamètre des pores, les alumines A(1), A(4) et A(5) présentent des valeurs proches (D<sub>p</sub> ≈ 9,3 nm), tandis que le diamètre de pore du support A(2) est plus faible de moitié environ (D<sub>p</sub> = 5,3 nm), et celui de A(3) plus élevé (D<sub>p</sub> = 12,8 nm). Il a été vérifié que l'imprégnation de 2% massique d'argent sur ces alumines ne modifie pas significativement les propriétés présentées dans le Tableau 2.

### III.1.2.1.b. Structure cristalline des supports $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La structure cristalline des cinq catalyseurs Ag(2%<sub>pds</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été caractérisée par DRX (cf. §II.2.2). Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 1.

Figure 1 : Diffractogrammes des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les cinq alumines présentent toutes la structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICCD PDF n° 00-050-0741). Les cinq diffractogrammes ne présentent pas de pics de diffraction relatifs à des espèces argent, conformément aux résultats de la littérature [3-5].

### III.1.2.1.c. Taille et nature des particules d'argent déposées sur $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été observés par microscopie électronique à transmission (MET, cf. §II.2.5). La Figure 2 présente deux clichés MET représentatifs du catalyseur Ag/A(1). La teneur en Ag est toujours fixée à 2%pds.

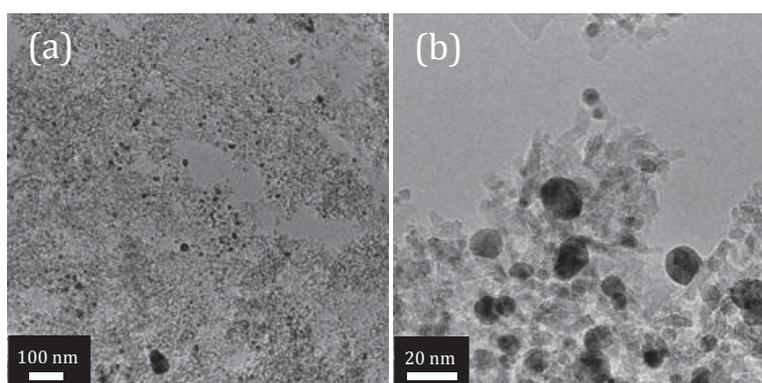


Figure 2 : Clichés MET du catalyseur Ag/A(1). (a) : faible grossissement ; (b) : fort grossissement.

Ces clichés montrent des particules dont la nature a été analysée par analyse dispersive en énergie (EDS, cf. § II.2.5), présenté Figure 3.

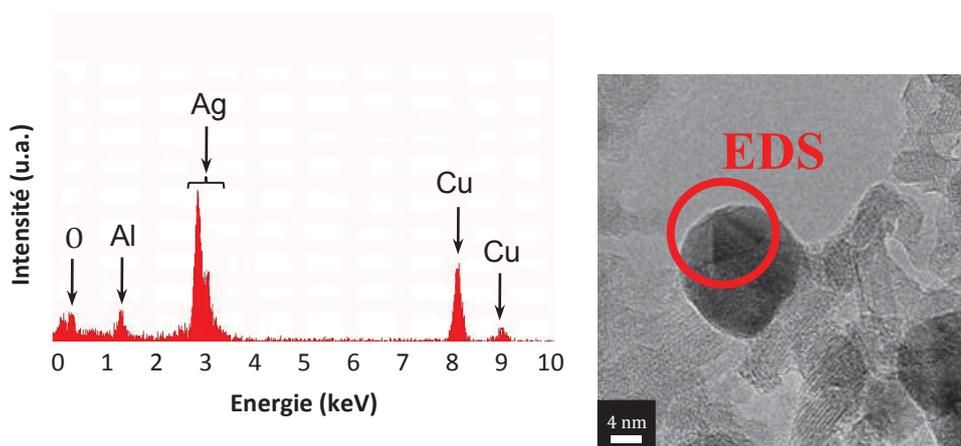


Figure 3 : Analyse EDS et cliché MET d'une particule d'argent observée sur Ag/A(1).

L'analyse EDS de la particule présentée sur le cliché MET de la Figure 3 montre que cette dernière est composée d'argent métallique. L'aluminium et l'oxygène observés proviennent

de l'alumine ; le cuivre est dû à la grille d'analyse du microscope sur laquelle est déposé le catalyseur. Deux populations en taille de particules d'argent ont été observées :

1. Une population de particules d'argent dont la taille est comprise entre 4 et 12 nm environ, largement majoritaire ;
2. Quelques particules d'argent dont la taille est comprise entre 12 et 60 nm environ.

Pour identifier la structure des particules d'argent, des clichés de diffraction obtenus sur des particules d'argent appartenant aux deux populations définies ci-dessus ont été analysés : la mesure des plans atomiques a permis de montrer que chaque particule présente la distance interréticulaire  $d \approx 2,3 \text{ \AA}$ . Certaines particules présentent la double rangée  $d \approx 2,3 \text{ \AA}$  et  $d \approx 2 \text{ \AA}$ , avec un angle d'environ  $70^\circ$  entre les deux. Ces paramètres correspondent à la structure Ag<sup>0</sup> cubique face centré (ICCD PDF n° 01-089-3722). Les particules d'argent observées sur l'alumine par MET doivent donc être de nature métallique (en majorité) ; cette conclusion est également appuyée par la littérature [5]. Les mêmes populations en taille de particules d'argent ont été observées sur les quatre autres catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *III.1.2.1.d. Propriétés acido-basique des supports $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Dans un premier temps, les propriétés basiques des différentes alumines ont été étudiées par adsorption de CO<sub>2</sub> suivie par infrarouge. Les spectres (non présentés) montrent des espèces carbonates similaires en nature et en nombre sur tous les supports de type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui indique que ces alumines possèdent des sites basiques de Lewis -O<sup>2-</sup> similaires.

Les propriétés acides des alumines ont ensuite été caractérisées par adsorption de pyridine suivie par infrarouge (*cf.* § II.2.3). Deux domaines spectraux sont étudiés. Le premier concerne les vibrations d'élongation  $\nu_{(\text{OH})}$  correspondants aux différents groupements hydroxyles des alumines (spectres obtenus après activation des supports). Le second se rapporte aux vibrations du cycle de la pyridine, après adsorption de la molécule sonde sur les sites acides de Lewis des alumines.

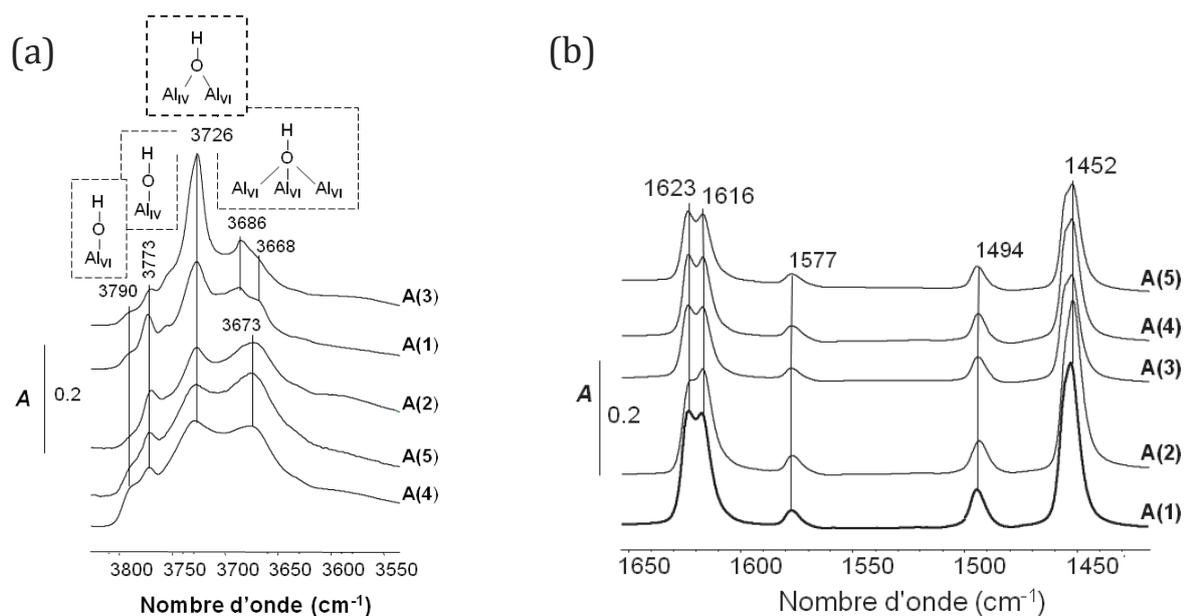


Figure 4 : Spectres infrarouges des supports alumines après activation sous vide à 450°C. (a) Région  $\nu_{(\text{OH})}$  caractéristique des groupements hydroxyyles ; (b) Spectres différences normés de la pyridine coordonnée après thermodésorption à 200°C.

La Figure 4a montre que les mêmes espèces hydroxyyles sont présentes en surface des alumines. Cependant, la concentration de ces espèces diffère légèrement en fonction du support. L'intensité de la bande observée à  $\nu_{(\text{OH})} = 3726 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux hydroxyyles pontés sur des Al<sup>3+</sup> de coordinence différente (Al<sub>IV</sub> tétraédrique et Al<sub>VI</sub> octaédrique) est plus importante pour les supports A(3) et A(1). Des différences (moindres) sont également observées sur les hydroxyyles liés à un seul Al<sub>IV</sub> ou Al<sub>VI</sub> (-OH basiques), ainsi que les hydroxyyles liés à trois Al<sup>3+</sup> (-OH acides).

La Figure 4b présente les bandes d'adsorption de la pyridine sur les sites acides de Lewis des alumines, après désorption sous vide à 200°C. La bande d'adsorption à 1455 cm<sup>-1</sup> (mode de vibration  $\nu_{19b}$ ) quantifie le nombre total de sites acides de Lewis (forts et faibles) des différents supports : celui-ci varie en fonction de l'alumine, mais sur une gamme d'acidité restreinte. Dans le domaine de vibration  $\nu_{8a}$ , il est possible de distinguer deux vibrations à 1623 cm<sup>-1</sup> et 1616 cm<sup>-1</sup>, attribuées aux sites acides de Lewis respectivement forts et faibles des alumines. Cette distribution varie également légèrement en fonction du support étudié. Globalement, cette étude montre que les cinq supports alumines présentent des sites de surface (acide de Lewis et hydroxyyles) différents.

### III.1.2.1.e. Pureté des supports $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Finalement, le Tableau 3 détaille les impuretés connues des alumines A(1), A(2), A(3) et A(5), liées à leur méthode de préparation respective. Des espèces Na<sub>2</sub>O et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont par exemple présentes dans la structure de l'alumine A(3), tandis que du titane, du fer, du silicium et du sodium sont présents dans l'alumine A(5) dans des proportions pouvant atteindre plusieurs milliers de ppm. Les alumines A(1) et A(2) préparée au laboratoire sont par contre pure. La présence de ces impuretés ou non peut en partie être responsable des différences d'acido-basicité observées entre les alumines, en plus de leur méthode de préparation.

Tableau 3 : Impuretés connues des alumines étudiées.

C (ppm)	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
A(1)	-	-	-	-	-
A(2)	-	-	-	-	-
A(3)	200	-	3400	-	-
A(5)	20	100-3000	-	50-150	100-150

Les concentrations en impuretés des alumines A(3) et A(5) ont été données par le fournisseur. Les concentrations en impuretés des alumines A(1) et A(2) ont été déterminées par ICP.

La partie suivante traite de l'activité des cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol.

### III.1.2.2. Tests des catalyseurs en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol

En introduction de cette partie, l'influence de la teneur en argent (1-4% massique) sur les résultats catalytiques est discutée. Ensuite, les activités en EtOH-SCR des cinq alumines seules (sans argent) sont présentées et mises en relation avec les caractérisations montrées précédemment, et la même démarche est effectuée avec l'ajout d'argent sur ces alumines.

Le test de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol est effectué avec le mélange réactionnel suivant, selon le protocole détaillé dans le chapitre II (*cf.* §II.3).

Tableau 4 : Composition du mélange réactionnel utilisé pour les tests EtOH-SCR\*.

Composés	Ethanol	NO	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
<b>Concentration</b>	1200 ppm	400 ppm	500 ppm	167 ppm	8 %	10 %	10 %	Complément

\* Débit total = 200 mL/min ; m(catalyseur) = 51 mg ; VVH = 150 000 h<sup>-1</sup>.

#### *III.1.2.2.a. Importance du pourcentage d'argent déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en test catalytique*

Afin de déterminer le pourcentage d'argent conduisant aux meilleurs résultats en EtOH-SCR, les cinq alumines ont été imprégnées avec 1, 2, 3 ou 4% massique en argent et testées en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. Globalement, le meilleur rendement en azote entre 250°C et 450°C a été obtenu avec 2% pds d'argent quel que soit le support étudié. Aucune relation directe n'a été observée entre le pourcentage d'argent, la surface spécifique ou le diamètre de pore présentés Tableau 2 et les résultats catalytiques. L'imprégnation de 2% massique d'argent sur les supports a donc été retenue pour la suite de cette étude, en accord avec les résultats antérieurs de la littérature [4, 6, 7].

#### *III.1.2.2.b. Importance du support $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé en test catalytique*

Les cinq alumines imprégnées de 2% massique d'argent ont été testées en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. Plusieurs produits sont observés au cours de cette réaction : en plus de CO<sub>2</sub>, l'éthanol est converti en acétaldéhyde, CO et éthylène, tandis que NO est transformé en NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en plus de N<sub>2</sub>. N<sub>2</sub>O n'est pas observé. Le cas des produits carbonés sera discuté plus en détail au cours des chapitres IV et V suivants ; quant aux formations de NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, celles-ci sont étudiées dans la partie suivante. Les résultats présentés ci-dessous se concentrent donc sur la conversion de l'éthanol, en parallèle avec la conversion de NO en azote (ou rendement en azote).

En introduction, l'activité en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des supports alumines seules (sans argent) a été étudiée Figure 5. Les résultats montrent que la conversion de l'éthanol est significative à partir de 300°C sur les différentes alumines, tandis que la formation d'azote devient importante à 450°C. Mais cette étude montre surtout deux points très importants : l'alumine seule est active en EtOH-SCR, et cette activité dépend de l'alumine utilisée.

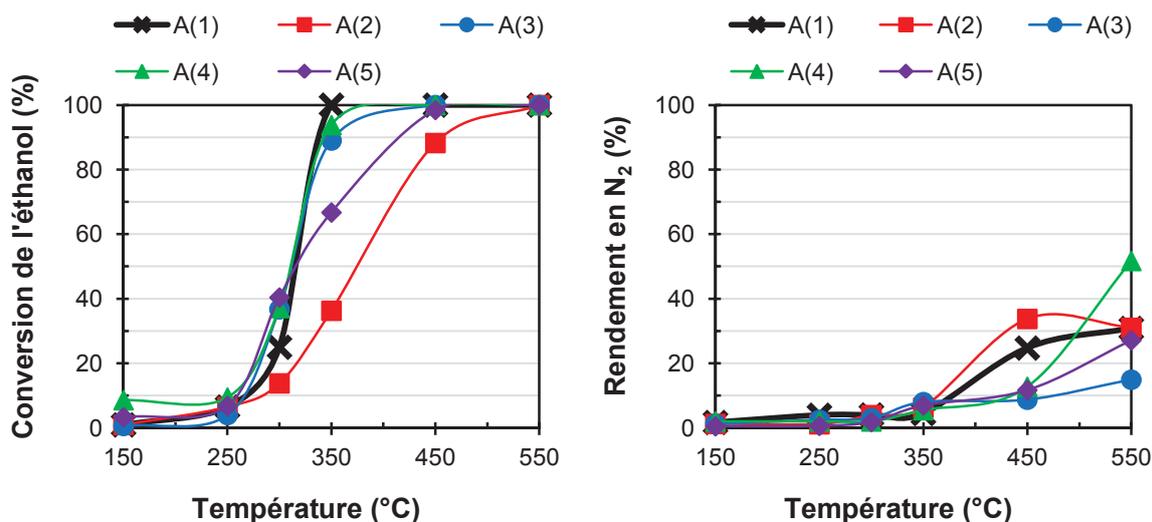


Figure 5 : Activité des supports alumines seuls en EtOH-SCR. Conversion de l'éthanol et rendement en azote.

Par rapport aux propriétés texturales des alumines détaillées Tableau 2, aucune relation n'a pu être établie entre le rendement en azote et la surface spécifique développée par ces alumines (ou bien leur diamètre de pore respectif). De même, les cinq alumines présentent une structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> similaire (*cf.* Figure 1), ce qui écarte une implication directe de la structure cristalline dans les différences observées. Par contre, il a été montré que les propriétés acido-basiques de ces alumines sont différentes (acidité de Lewis, -OH basiques et acides : *cf.* Figure 4) : il est possible que ces propriétés soient responsables des différences d'activité observées en test catalytique, bien qu'aucune corrélation ne puisse être proposée à ce stade de l'étude.

Ensuite, l'activité EtOH-SCR des alumines imprégnées avec 2% massique d'argent a été étudiée. La Figure 6 montre tout d'abord que l'ajout d'argent active la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol observée sur l'alumine seule, en accord avec les conclusions de Miyadera [1]. De ce fait, l'éthanol est significativement converti dès 250°C sur les cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Conv.<sub>EtOH</sub> (max.) = 72% avec Ag/A(3)), tandis que la conversion de l'éthanol devient significative sur l'alumine seule à partir de 300°C (Conv.<sub>EtOH</sub> (max) = 40% avec A(5)). La conversion de l'éthanol sur les catalyseurs argent supporté est totale à 300°C, sauf pour le catalyseur Ag/A(2) qui est moins actif. Le rendement en azote est également plus important en présence d'argent, et varie en fonction du catalyseur et de la température de test. Par exemple, le catalyseur Ag/A(1) est plus actif en formation d'azote que Ag/A(3) à 300°C, mais cette tendance s'inverse à 450°C. Le catalyseur le moins actif en formation de N<sub>2</sub> est Ag/A(2), dont le support A(2) est en parallèle le moins actif en conversion de l'éthanol des cinq supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiés Figure 5.

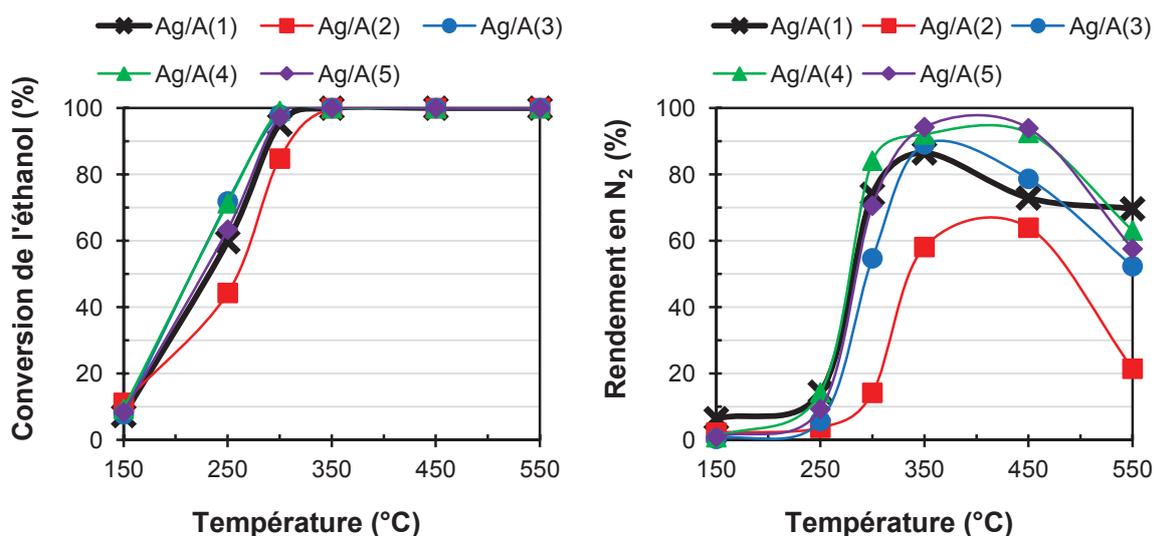


Figure 6 : Influence du support alumine sur l'activité EtOH-SCR de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conversion de l'éthanol et rendement en azote.

Il a été montré par MET que la dispersion de l'argent sur les cinq supports alumines est sensiblement équivalente : dans le cas spécifique des cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est proposé que l'argent ne soit pas directement responsable des différences d'activité observées en EtOH-SCR (bien que ce dernier active la formation d'azote, ainsi que la conversion de l'éthanol). Ces différences sont alors de nouveau attribuées aux propriétés acides-bases des supports alumines. Ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre. De plus, il a été montré que différentes impuretés sont présentes dans la matrice de ces alumines (*cf.* Tableau 3): ces impuretés sont susceptibles d'être à l'origine des différences d'acido-basicité observées entre les alumines.

En conclusion, cette étude a montrée que l'activité EtOH-SCR dépend du pourcentage en argent imprégné (le pourcentage d'argent conduisant aux meilleurs résultats catalytique étant 2%<sub>pds</sub>), mais également de l'alumine gamma utilisée. Il est donc envisageable d'améliorer l'activité du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température en modifiant le support alumine. Les différences d'activité observées en test catalytique entre les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été attribuées aux propriétés acido-basiques de surface des supports alumines ; or dans le cas des alumines commerciales, il est possible que des impuretés structurales (Ti, Fe, etc.) aient influencé ces propriétés acido-basiques. Ces impuretés ne sont toutefois pas contrôlées ; dans la partie III.2 suivante, des ajouts contrôlés d'éléments tels que le zinc ou le titane ont alors été effectués sur l'alumine A(1), soit par imprégnation classique sur le support (*cf.* §II.1.2.4), soit par cohydrolyse lors la synthèse sol-gel de l'alumine (*cf.* §II.1.1.3).

## III.2. Etude de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par des ajouts de différents éléments

### III.2.1. Ajout d'éléments acides ou basiques par imprégnation

Dans un premier temps, différents éléments (Ba, La, Mg et Ti) ont été ajoutés par imprégnation sur l'alumine A(4) (cf. II.1.2.4). Cette dernière a été sélectionnée pour cette étude car Ag/A(4) est le catalyseur le plus actif en formation d'azote à 300°C (cf. Figure 6). Des ajouts de 20% massique en BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Mg<sub>2</sub>O ont été effectués afin de modifier la basicité de l'alumine A(4), puis l'argent a été imprégné dans un second temps (imprégnation successive). Les résultats catalytiques (non détaillés ici) montrent que ces ajouts inhibent totalement la formation d'azote observée avec Ag/A(4). Ensuite, 3%pds de TiO<sub>2</sub> ont été imprégnés afin de modifier l'acidité : cet ajout entraîne une diminution modérée de l'activité EtOH-SCR. Finalement, le pourcentage massique de TiO<sub>2</sub> imprégné a été diminué à 0,1% : une activité alors comparable à celle de Ag/A(4) a été obtenue. Ces tests montrent que modifier fortement l'acidité ou la basicité de l'alumine par imprégnation conduit à inhiber l'activité SCR du catalyseur. Deux raisons peuvent expliquer ces résultats : premièrement, l'alumine est un oxyde amphotère, qui possède des sites acides et basiques. Il est probable que ces deux types de sites interviennent au cours de la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, et donc modifier trop fortement la balance acide-base de l'alumine conduirait à inhiber son activité catalytique. Lors du processus d'imprégnation d'un oxyde basique, les sites acides de l'alumine sont vraisemblablement neutralisés, et vice-versa, conduisant à une désactivation du catalyseur. Modifier les propriétés acido-basiques de l'alumine par imprégnation d'un élément (acide ou basique) ne semble donc pas être une méthode adaptée pour améliorer le rendement en azote du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En complément, plusieurs supports ont été fournis par Rhodia dans le cadre du projet REDNO<sub>x</sub>, en plus de l'alumine A(3) : des supports acides (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiée avec 11%pds de SiO<sub>2</sub>) ainsi qu'un support basique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiée avec 4%pds de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces supports ont également été imprégnés avec 2%pds d'argent et testés en EtOH-SCR : aucun n'a cependant montré d'activité catalytique significative, ce qui confirme que l'activité en EtOH-SCR dépend du support utilisé, et que les solides trop basiques ou trop acides ne sont pas adaptés à la réaction visée.

Une deuxième solution a alors été envisagée pour améliorer l'activité du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

avec pour objectif de ne pas supprimer le caractère amphotère de l'alumine et éviter d'empoisonner ses sites actifs. Les propriétés acido-basiques de l'alumine ont été modifiées en changeant l'environnement structural de ses sites actifs ; pour cela, différents métaux de transition (Ti, Fe, Mn ou Zn) ont été incorporés dans la matrice de l'alumine. Ces métaux de transition ont été ajoutés lors de la synthèse de l'alumine sol-gel, par cohydrolyse (cf. §II.1.1.3). Les résultats sont détaillés dans la partie suivante.

### III.2.2. Ajout de métaux de transitions par cohydrolyse

Des supports alumines modifiés avec 10% atomique en métaux de transition (Ti, Fe, Mn et Zn) ont été préparés pour modifier les propriétés acido-basiques de l'alumine. Les résultats des tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol de ces supports imprégnés avec 2% pds d'argent sont présentés Figure 7 ; le catalyseur préparé à partir de l'alumine sol-gel non modifié (Ag/A(1)) est également reporté en tant que référence (courbe en gras + croix).

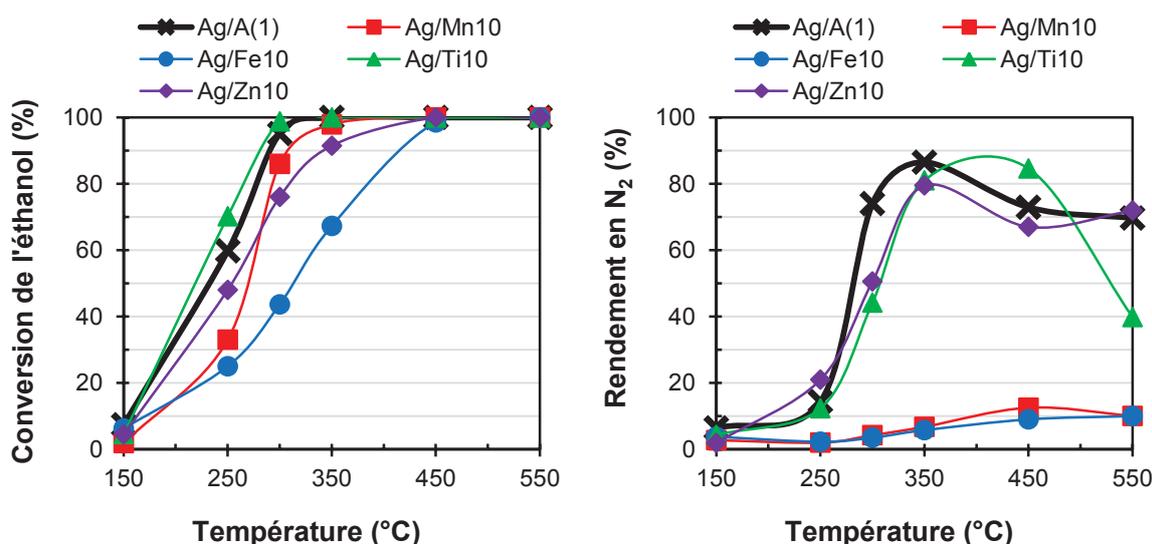


Figure 7 : Test de SCR des NO<sub>x</sub> des catalyseurs supportés sur les alumines modifiées par des ajouts de métaux de transition (Mn, Fe, Ti ou Zn).

La conversion de l'éthanol et le rendement en azote varient sensiblement en fonction du support sur lequel l'argent est imprégné. Cette étude confirme donc que la nature du support est importante en EtOH-SCR. De plus, les supports alumines modifiés avec le titane ou le zinc sont actifs en formation de N<sub>2</sub>, tandis que ceux modifiés avec le manganèse et le fer sont significativement désactivés par rapport au catalyseur Ag/A(1). Notons cependant que les catalyseurs modifiés par l'ajout de titane ou de zinc présentent à T < 350°C des rendements en azote inférieurs à ceux observés pour le catalyseur de référence Ag/A(1). Il est envisageable

que la teneur ajoutée (10% atomique) ne soit pas l'optimum.

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs montrent que les supports alumines modifiés avec le manganèse ou le fer sont amorphes, tandis que l'alumine modifiée avec le titane présente la structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et l'alumine modifiée avec le zinc un mélange de la structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la structure spinel ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICCD PDF n°01-082-1535).

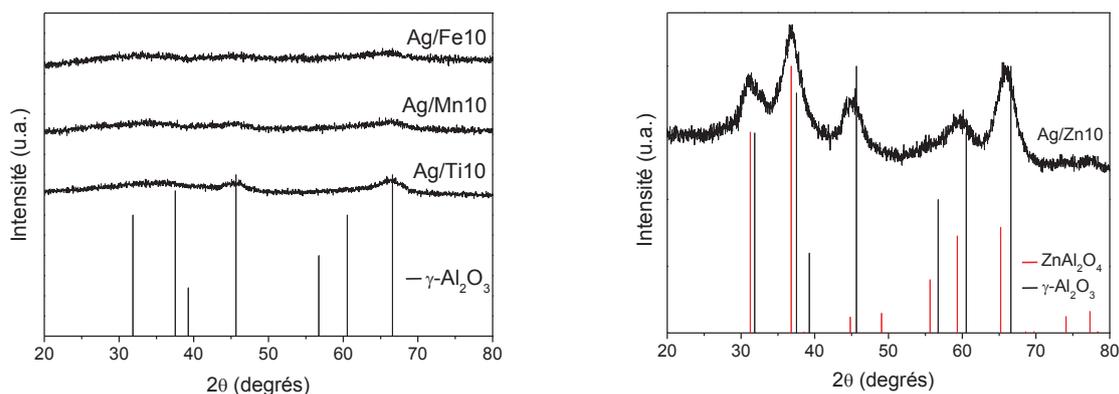


Figure 8 : Diffractogrammes des supports alumines modifiés par des ajouts de Fe, Mn, Ti et Zn.

Ainsi les résultats indiquent que si la conversion de l'éthanol est possible sur un support amorphe, la formation d'azote (qui résulte de la réaction entre l'éthanol et NO sur le catalyseur) n'est active que sur des supports cristallisés, tel que l'alumine et/ou l'aluminate de zinc.

En conclusion, modifier l'alumine par ajout de 10% atomique de titane ou de zinc lors de la synthèse sol-gel permet de modifier l'activité catalytique du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sans pour autant le désactiver totalement comme observé avec l'ajout de manganèse et de fer. L'ajout de titane ou de zinc a donc été poursuivi en augmentant les teneurs : de 10% à 20% et 33% atomique. De plus, la température de calcination du support modifié avec 33% atomique de zinc a été également augmentée : de 600°C à 800°C et 1000°C. Dans un premier temps, le cas du titane a été étudié.

### III.2.3. Ajout du titane dans l'alumine par cohydrolyse

Des catalyseurs argent sur alumine modifiée avec 10%, 20% ou 33% atomique de titane ont donc été préparés. Les propriétés texturales des supports, présentées dans le Tableau 5, montrent que l'ajout de 10%, 20% ou 33% atomique de titane lors de la synthèse sol-gel de l'alumine ne modifie que très peu la surface spécifique développée par l'alumine sol-gel A(1)

( $S_{A(1)} = 263 \text{ m}^2/\text{g}$ , contre respectivement 274, 251 et 272  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les supports Ti10, Ti20 et Ti33). Par contre, le diamètre de pore des supports modifiés avec le titane diminue de moitié environ par rapport à A(1) ( $D_{p,A(1)} = 9,6 \text{ nm}$ , contre respectivement 5,6 nm, 5,4 nm et 5,2 nm pour Ti10, Ti20 et Ti33). Il est intéressant de noter que les trois supports modifiés avec le titane présentent des propriétés texturales très proches.

Tableau 5 : Propriétés texturales (obtenues par adsorption d'azote) des alumines modifiées par ajout de titane, et de l'alumine sol-gel A(1) de référence.

Support	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
A(1)	263	1,13	9,6
Ti10	274	0,49	5,6
Ti20	251	0,34	5,4
Ti33	272	0,36	5,2

La Figure 9 présente l'activité en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol de ces catalyseurs. L'ajout de 20% ou 33% atomique de titane inhibe significativement le rendement en azote, alors que Ag/Ti20 et Ag/Ti33 sont actifs en conversion de l'éthanol. Les surfaces spécifiques développées par Ti10, Ti20 et Ti33 étant très proches, au même titre que leur diamètre de pore, ces paramètres ne sont pas directement liés aux différences observées en EtOH-SCR.

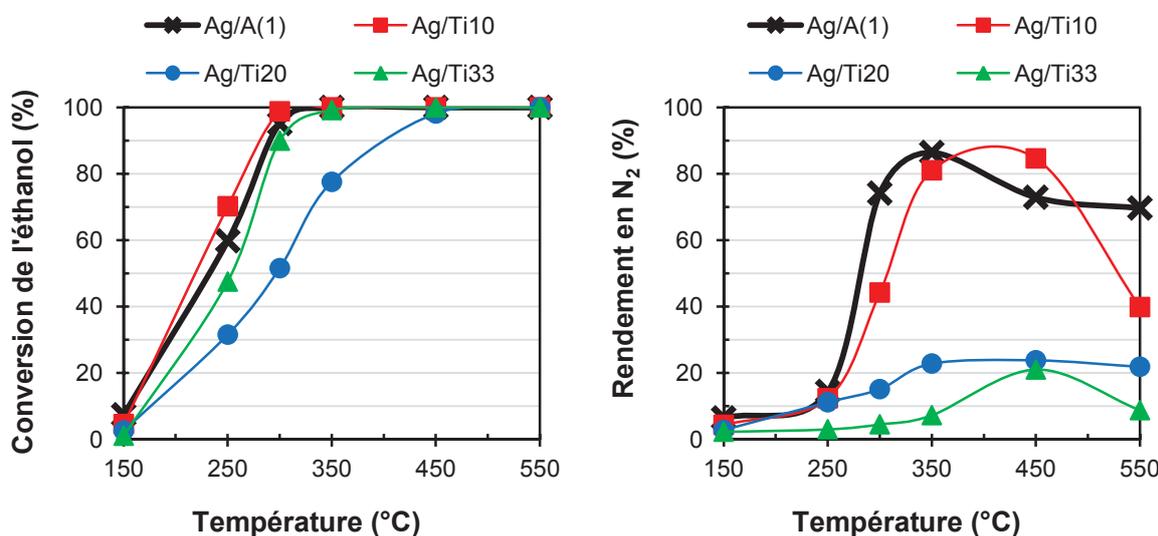


Figure 9 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs modifiés avec différents pourcentages atomiques de titane (10%, 20% ou 33%).

En revanche, l'étude de ces catalyseurs par DRX (Figure 10) montre que Ti20 et Ti33 sont amorphes, et ne présentent pas la structure  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comme A(1) (*cf.* Figure 1) ou Ti10. Cette étude, en accord avec les observations faites pour Mn10 et Fe10, semble confirmer que les supports amorphes ne sont pas actifs en EtOH-SCR.

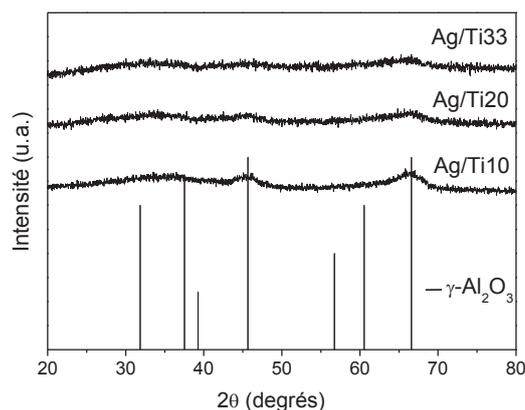


Figure 10 : Diffractogrammes des supports de type alumine modifiée avec 10%, 20% et 33% atomique de titane.

Ensuite, l'ajout de zinc a été étudié.

### III.2.4. Ajout du zinc dans l'alumine par cohydrolyse

Plusieurs supports aluminés modifiés avec du zinc ont été préparés. Ces catalyseurs varient par le pourcentage en zinc ajouté (10%, 20% ou 33% atomique) ainsi que par la température de calcination du support modifié avec 33% atomique en zinc (à 600°C, 800°C ou 1000°C). Ces catalyseurs sont présentés Tableau 6, avec leurs propriétés texturales obtenues par adsorption d'azote. Les résultats montrent que globalement, l'ajout progressif de zinc dans la structure de l'alumine, ainsi que l'augmentation de la température de calcination du support Zn33 entraîne une diminution de la surface spécifique du support par rapport à l'alumine sol-gel A(1) ( $S_{A(1)} = 263 \text{ m}^2/\text{g}$ , contre  $154 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le support Zn33 et  $65 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le support Zn33C1000). Par contre le diamètre de pore diminue dans un premier temps lors de l'ajout de 10% atomique de zinc par rapport à A(1) ( $D_{p,A(1)} = 9,6 \text{ nm}$ , contre  $5,9 \text{ nm}$  pour Zn10), puis tend à augmenter avec le pourcentage de zinc ajouté et la température de calcination de Zn33 pour atteindre  $D_p = 8,3 \text{ nm}$  avec Zn33C800 et Zn33C1000. Il est intéressant de noter que les propriétés texturales des supports Zn10 et Zn20 sont similaires.

Tableau 6 : Propriétés texturales (obtenues par adsorption d'azote) des alumines modifiées par des ajouts de zinc, ainsi que de l'alumine sol-gel de référence A(1).

Support	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
A(1)	263	1,13	9,6
Zn10	205	0,38	5,9
Zn20	208	0,37	5,8
Zn33	154	0,36	7,3
Zn33C800	117	0,32	8,3
Zn33C1000	65	0,19	8,3

Dans un premier temps, l'influence du pourcentage atomique de zinc (de 10% à 33%) sur l'activité EtOH-SCR a été examinée.

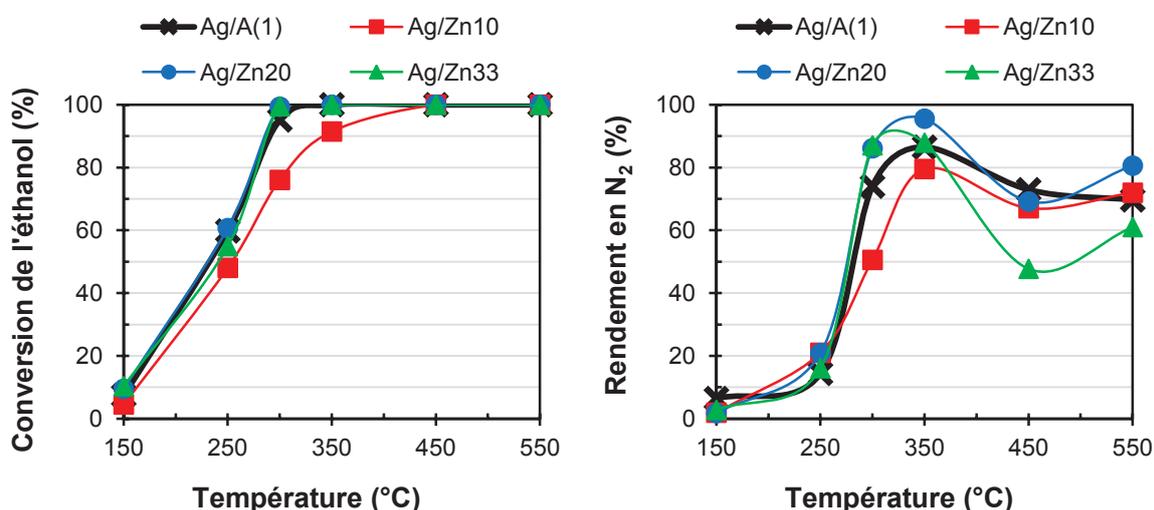


Figure 11 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs modifiés avec différents pourcentages atomiques de zinc (10%, 20% ou 33%).

La Figure 11 montre que l'augmentation du pourcentage atomique de zinc (de 10% à 33% atomique) ne désactive pas le catalyseur comme observé avec le titane. Le rendement en azote est même amélioré à 300°C avec Ag/Zn20 et Ag/Zn33 par rapport à Ag/A(1). Ces catalyseurs modifiés avec le zinc permettent donc d'améliorer l'activité du catalyseur Ag/A(1) à basse température.

L'influence de la température de calcination du support Zn33 (de 600°C à 800°C) a ensuite été étudiée. Les résultats en test EtOH-SCR des catalyseurs argent préparés à partir de ces supports sont reportés Figure 12.

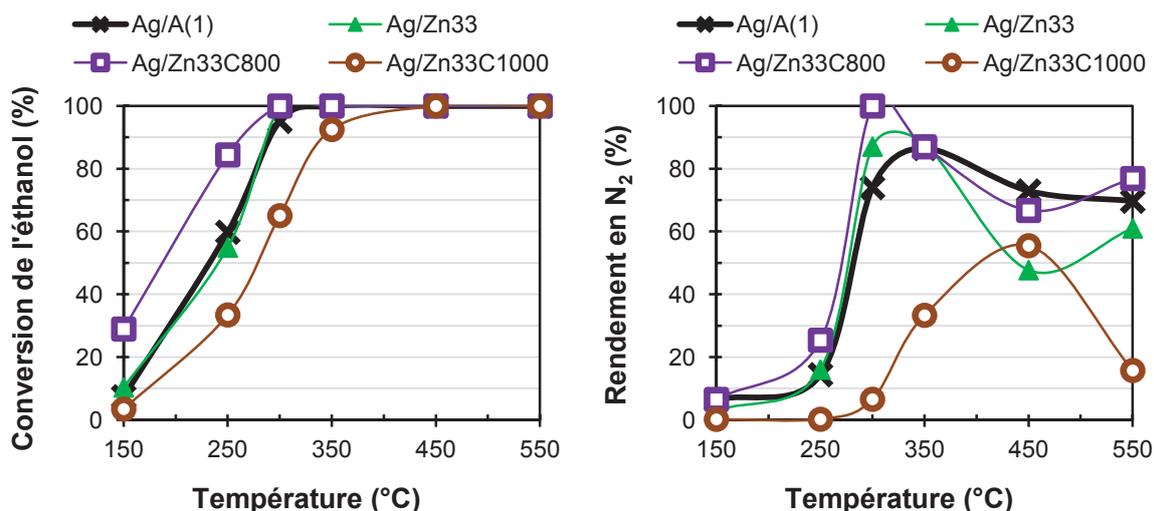


Figure 12 : Influence de la température de calcination du support Zn33 (à 600°C, 800°C ou 1000°C) sur l'activité EtOH-SCR.

La Figure 12 montre que le catalyseur Ag/Zn33C800 (dont le support Zn33 a été calciné à 800°C) est plus actif en conversion de l'éthanol et formation de N<sub>2</sub> que Ag/Zn33 (support calciné à 600°C). A 250°C, le gain de conversion des NO<sub>x</sub> en azote est d'environ 11%. Par contre, le catalyseur Ag/Zn33C1000 (support calciné à 1000°C) est beaucoup moins actif. Aucun lien direct n'a été obtenu entre la surface spécifique des catalyseurs ou le diamètre des pores et l'activité catalytique, même si le catalyseur Ag/Zn33C1000 présente une surface spécifique significativement plus faible (65 m<sup>2</sup>/g, les surfaces spécifiques des autres catalyseurs étant supérieures à 100 m<sup>2</sup>/g).

En résumé, cette étude montre que l'ajout de 20 et 33% atomique de zinc lors de la synthèse sol-gel de l'alumine permet d'améliorer le rendement en azote à basse température. Ce gain est observé principalement à 300°C pour les catalyseurs Ag/Zn20 et Ag/Zn33, mais le catalyseur le plus actif est Ag/Zn33C800 : celui-ci présente 25% de rendement en azote à 250°C (contre 14% sur Ag/A(1)), et 100% de rendement en azote à 300°C (contre 74% sur Ag/A(1)).

Ces catalyseurs modifiés avec le zinc ont ensuite été caractérisés par différentes techniques expérimentales (DRX, MET, RTP, UV-Visible et adsorption de pyridine suivie par infrarouge) pour comprendre l'effet de l'ajout du zinc sur les résultats catalytiques.

### III.2.4.1. Structure cristalline des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>

La Figure 13 présente les diffractogrammes des alumines modifiées par ajout de zinc.

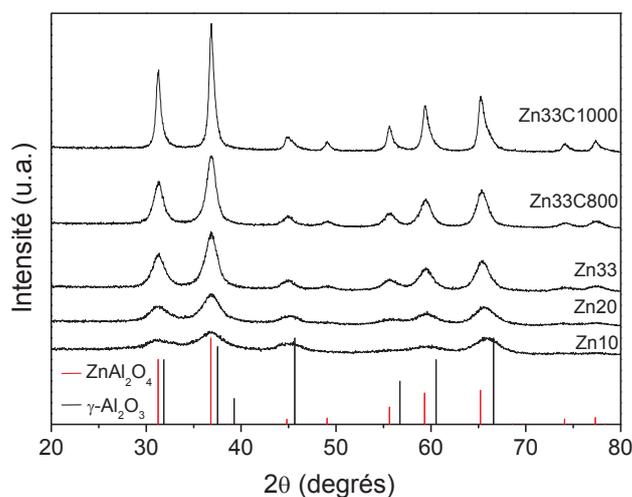


Figure 13 : Diffractogrammes des alumines modifiées par ajout de zinc.

L'ajout de zinc conduit à la formation d'une nouvelle phase cristalline : la spinelle aluminatée de zinc ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICCD PDF n°01-082-1535). Chaque échantillon présente à la fois la structure alumine gamma et la structure aluminatée de zinc. La taille des cristallites de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été calculée par la relation de Laue-Scherrer, en calculant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense de la structure spinelle ( $2\theta = 36,8^\circ$ ). La taille des cristallites du support Zn10 n'a pas été calculée à cause du faible signal de la spinelle, et à cause du recouvrement avec le pic  $2\theta = 37,5^\circ$  de la structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7 :

Tableau 7 : Taille des cristallites d'aluminatée de zinc calculée par la relation de Laue-Scherrer.

<i>Echantillon</i>	<i>Taille des cristallites de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Zn20	4,1
Zn33	5,7
Zn33C800	7,1
Zn33C1000	13,6

Le Tableau 7 montre que la taille des cristallites d'aluminatée de zinc augmente avec l'ajout de zinc, ainsi qu'avec la température de calcination du support. Les tailles des cristallites de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été comparées avec la surface spécifique du support correspondant. Les résultats

sont présentés Figure 14.

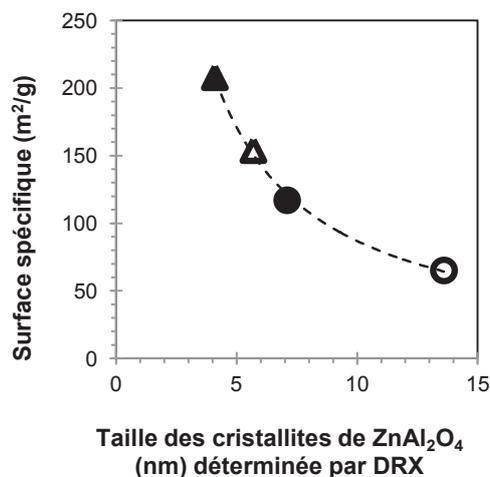


Figure 14 : Relation entre la taille des cristallites d'aluminate de zinc et la surface spécifique des catalyseurs Ag/Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> correspondants. (▲) : Ag/Zn20 ; (Δ) : Ag/Zn33 ; (●) : Ag/Zn33C800 ; (○) : Ag/Zn33C1000.

La Figure 14 montre que la surface développée par les supports alumines modifiés par ajout de zinc diminue lorsque la taille des cristallites d'aluminate de zinc augmente, jusqu'à tendre vers une valeur proche de 60 m<sup>2</sup>/g. Cependant, aucune relation directe entre la taille des cristallites de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la formation d'azote n'a pu être établie.

Ainsi, si une certaine cristallinité est nécessaire pour permettre la réaction entre l'éthanol et les NO<sub>x</sub> conduisant à la formation d'azote, il n'y a pas de relation directe entre la taille des cristallites et l'activité catalytique. Il semble plus probable que les phases γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produisent des sites d'adsorption de NO et de l'éthanol proches, permettant ainsi la réaction entre ces deux composés. Dans la partie bibliographique (*cf.* §I.5.4), il a été montré que la formation de nitrates par adsorption de NO<sub>2</sub> nécessite la présence de sites Al<sup>3+</sup> (acides de Lewis) et -O<sup>2-</sup> (bases de Lewis) [8, 9], et que le mécanisme de formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passe de plus par la formation d'espèces isocyanates sur les sites Al<sup>3+</sup> acides de l'alumine [10-12]. Il est donc possible que les sites actifs en EtOH-SCR soient des couples acide / base de Lewis formés par déshydratation des phases γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### III.2.4.2. Caractérisation de l'argent déposé sur les supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>

L'argent dispersé sur les catalyseurs modifiés avec le zinc a été étudié par MET, RTP et UV-Visible. Les résultats de la microscopie électronique à transmission (MET) sont présentés dans un premier temps. La Figure 15 présente deux clichés du catalyseur Ag/Zn10 pris à

différents grossissements. Ces clichés sont représentatifs de l'ensemble des catalyseurs étudiés, modifiés par l'incorporation de zinc dans la structure de l'alumine.

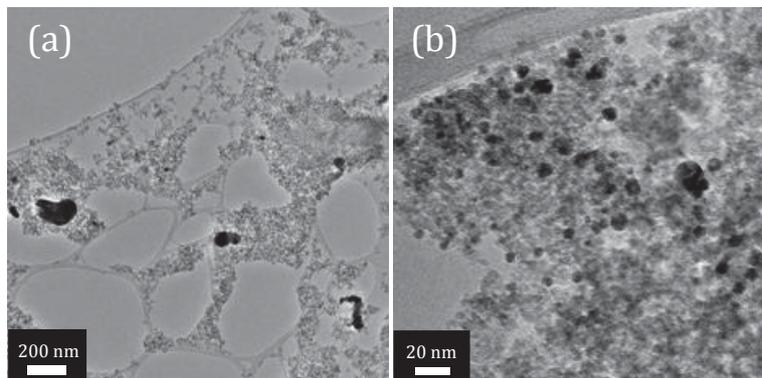


Figure 15 : Clichés MET du catalyseur Ag/Zn10. (a) faible grossissement ; (b) fort grossissement.

Le catalyseur Ag/Zn10 présente trois tailles de population de particules d'argent différentes (majoritairement métalliques, comme reporté sur Ag/A(1) (cf. III.1.2.1) :

1. Une population de particules d'argent dont la taille est comprise entre 4 et 14 nm, beaucoup plus faible que celle observée sur Ag/A(1) ;
2. Une population de particules d'argent dont la taille est comprise entre 14 et 60 nm, sensiblement similaire à celle observée sur Ag/A(1) ;
3. Une population de très grosses particules d'argent dont la taille peut atteindre 200 nm, non observée avec Ag/A(1).

Cette étude montre que modifier le support alumine par ajout de zinc entraîne une diminution de la population des petites particules d'argent métallique au profit de la formation de très grosses. Cette conclusion s'applique également aux catalyseurs Ag/Zn20 et Ag/Zn33, qui présentent un profil de dispersion de l'argent similaire.

Le catalyseur Ag/Zn33C800 présente également quelques grosses particules d'argent, mais leur taille ne dépasse pas 100 nm. Les plus petites particules (taille inférieure à 10 nm) sont difficilement observables, due au contraste induit par les atomes de zinc de la structure spinelle ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Finalement, le catalyseur Ag/Zn33C1000 présente des agrégats de particules d'argent dont la taille ne dépasse pas 100 nm également, mais en quantité très élevée (Figure 16). Il est probable que la faible surface spécifique développée par Zn33C1000 ( $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2/\text{g}$ ) favorise le frittage des espèces argent.

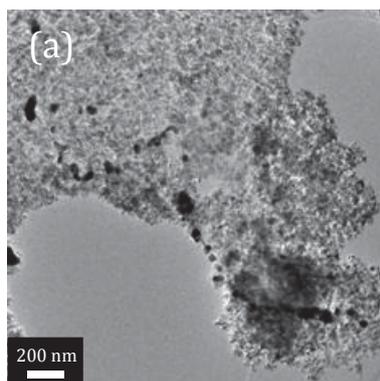


Figure 16 : Clichés MET du catalyseur Ag/Zn33C1000 à faible grossissement : particules et agrégats d'argent métallique.

Le Tableau 8 résume les résultats obtenus par MET. Par rapport aux cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentés précédemment, des différences importantes sur la taille des particules d'argent ont été observées lors de la modification du support alumine avec le zinc. Ces différences pouvant justifier les variations observées en test catalytique, des caractérisations complémentaires (UV-Visible et RTP) de l'argent ont été effectuées.

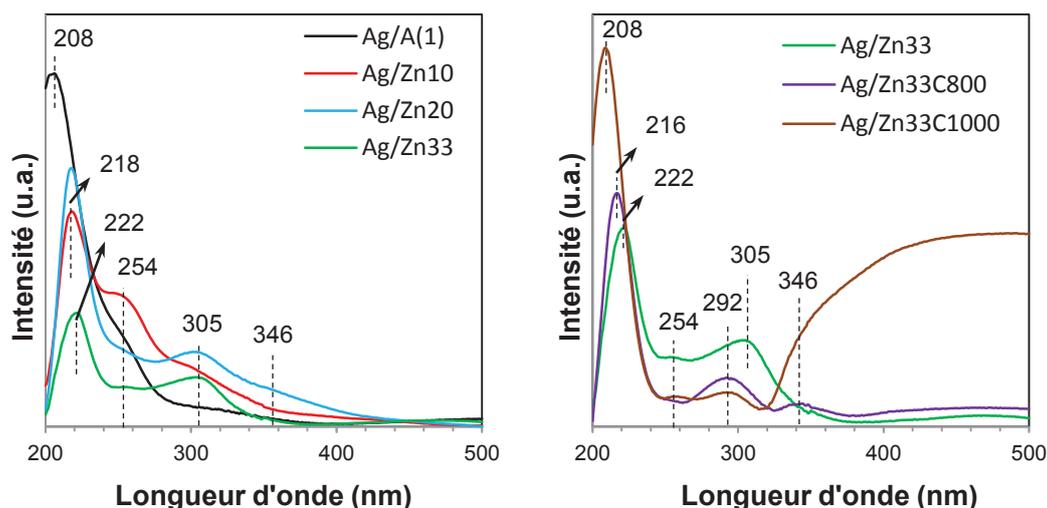
Tableau 8 : Taille de population des particules d'argent métallique observées sur les catalyseurs aluminés modifiés par ajout de zinc, et concentration en Ag<sup>0</sup> relative à chaque population.

	<b>Particules Ag<sup>0</sup></b>		
	$\varnothing \leq 10 \text{ nm}$	$10 \text{ nm} < \varnothing < 100 \text{ nm}$	$\varnothing \geq 100 \text{ nm}$
<b>Ag/Zn10</b>	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn20</b>	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn33</b>	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn33C800</b>	+ (*)	+	+
<b>Ag/Zn33C1000</b>	+ (*)	+++	+

Concentration (+) faible (++) moyenne (+++) élevée.

(\*) Fiabilité de l'attribution discutable, due au contraste apporté par le zinc en MET pouvant masquer les particules de diamètre inférieur à 10 nm.

La partie suivante présente les résultats de l'UV-Visible. Les spectres des catalyseurs sont présentés Figure 17.



$\lambda$ (nm)	Attribution	Références
< 250	Ions Ag <sup>+</sup>	[7, 13-16]
254 et 292	Clusters Ag <sub>n</sub> <sup>δ+</sup> , n ≤ 8	[17-22]
305	Grosse particule et film de Ag <sup>0</sup> (taille ?)	[15]
346	Clusters Ag <sub>n</sub> , n ≤ 8	[17-20, 23]
> 390	Phénomène de résonance des plasmons de surface (SPR) de nanoparticules ou agrégats de Ag <sup>0</sup> de taille > à 10 nm	[5, 15, 21]

Figure 17 : Spectres UV-Visibles du catalyseur Ag/A(1) de référence et des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par ajout de zinc, et attribution des bandes. Les spectres sont obtenus en prenant comme ligne de base le support respectif de chaque catalyseur (les spectres concernent donc l'argent).

La quantification des espèces argent par intégration des bandes d'absorption UV-Visible est difficile à mettre en œuvre, dû à des recouvrements importants entre les bandes. L'analyse est donc qualitative. L'ajout de zinc (10%, 20% et 33% atomique) entraîne une diminution des ions Ag<sup>+</sup> ( $\lambda < 250$  nm) au profit de la formation de cluster ( $\lambda = 254$  et  $346$  nm) et particules d'argent ( $\lambda = 305$  nm) de taille plus élevée par rapport au catalyseur Ag/A(1).

Augmenter la température de calcination du support Zn33 à 800°C (Zn33C800) entraîne une diminution des clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> ( $\lambda = 254$  nm et  $292$  nm) et des grosses particules d'argent métallique ( $\lambda = 305$  nm). Augmenter davantage la température de calcination du support Zn33 à 1000°C (Zn33C1000) entraîne une augmentation des espèces Ag<sup>+</sup>, mais surtout permet d'observer le phénomène de résonance des plasmons de surface (SPR, *Surface Plasmon Resonance*) liés à des nanoparticules ou agrégats d'argent métallique ( $\lambda > 390$  nm) de taille supérieure à 10 nm. Les particules de AgO et Ag<sub>2</sub>O n'absorbant pas en UV-Visible [7, 24], ces dernières ne peuvent pas être caractérisées par cette technique.

Les résultats obtenus par UV-Visible ont été comparés avec ceux de MET. La présence de

particules d'argent de taille supérieure à 100 nm est concomitante avec l'apparition de la bande d'absorption à  $\lambda = 305$  nm (caractéristique des grosses particules d'argent métallique). Cette bande est importante avec les catalyseurs Ag/Zn10, Ag/Zn20 et Ag/Zn33. Ces particules n'induisent toutefois pas le phénomène de SPR observé avec le catalyseur Ag/Zn33C1000 à  $\lambda = 434$  nm. Il semblerait donc que ce phénomène soit préférentiellement induit par des agrégats de particules d'argent métallique de taille comprise entre 10 et 100 nm.

Les catalyseurs ont finalement été étudiés en réduction en température programmée (RTP, cf. § II.2.6). Cette technique permet de quantifier les espèces Ag<sup>I</sup> (espèces argent sous forme oxydée : Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, Ag<sub>2</sub>O) dispersées sur les catalyseurs. Le pourcentage d'argent Ag<sup>I</sup> déduit de l'intégration des profils de RTP est reporté dans le Tableau 9 pour chaque catalyseur.

Tableau 9 : Pourcentage d'espèces argent Ag<sup>I</sup> sur les catalyseurs Ag/A(1) et Ag/Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> déterminé par la quantification du nombre de moles de dihydrogène consommées en RTP, et température du maximum de réduction des espèces Ag<sup>I</sup>.

<b>Echantillon</b>	<b>Pourcentage d'espèces Ag<sup>I</sup> (%)</b>	<b>Température du maximum de réduction des espèces Ag<sup>I</sup> (°C)</b>
Ag/A(1)	34	319
Ag/Zn10	32	280
Ag/Zn20	32	264
Ag/Zn33	32	249
Ag/Zn33C800	23	235
Ag/Zn33C1000	20	188

Le Tableau 9 montre qu'environ un tiers de l'argent est sous forme oxydée sur les supports calcinés à 600°C. Ces résultats ont été reportés précédemment dans la littérature par Musi *et al.* [4]. Par contre, les catalyseurs Ag/Zn33C800 et Ag/Zn33C1000, dont les supports ont été calcinés à 800°C et 1000°C, présentent un pourcentage d'espèces oxydées inférieur (respectivement 23% et 20%). Dans le cas du catalyseur Ag/Zn33C1000, cette constatation est appuyée par les résultats des analyses UV-Visible et MET qui ont montré la présence de nombreux agrégats d'argent métallique (de tailles inférieures à 100 nm). Par contre, le catalyseur Ag/Zn33C800 présente peu de ces grosses particules d'argent métallique, et le spectre UV-Visible de ce catalyseur ne montre pas de formation plus importante de clusters d'argent métallique que le catalyseur Ag/Zn33. Il est possible que de petites particules d'argent métallique soient dispersées sur Ag/Zn33C800 : leur taille inférieure à 10 nm ne permettrait pas de les voir en UV-visible, et le contraste amené par le zinc empêcherait de les discerner en MET.

Les caractérisations par RTP permettent d'obtenir des informations supplémentaires. Bethke *et al.* [7] ont montré que la température de réduction d'une particule d'argent est directement liée à son diamètre : plus le diamètre d'une particule d'argent est grand, plus l'énergie nécessaire à sa réduction est faible, et donc plus la température où débute sa réduction est basse. La température du maximum de réduction des espèces argent Ag<sup>I</sup>, présentée dans le Tableau 9, a été reportée Figure 18 en fonction de la surface spécifique de chaque catalyseur.

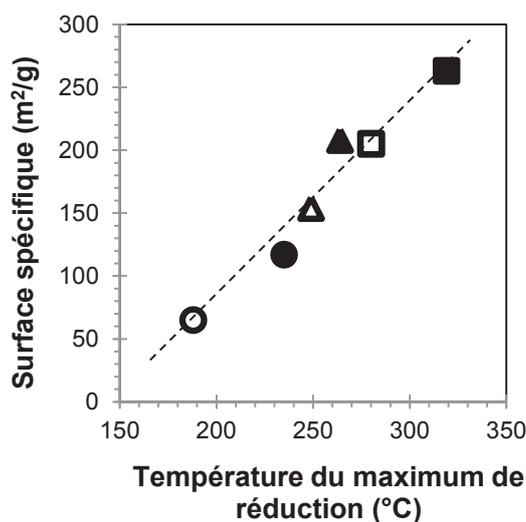


Figure 18 : Relation entre la taille moyenne des particules d'argent oxydé et la surface spécifique des catalyseurs Ag/A(1) et Ag/Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>. (■) : Ag/A(1); (□) : Ag/Zn10; (▲) : Ag/Zn20; (Δ) : Ag/Zn33; (●) : Ag/Zn33C800; (○) : Ag/Zn33C1000.

Cette figure indique que la taille moyenne des particules d'argent oxydé augmente avec la surface spécifique développée par chaque support, elle-même en lien avec l'ajout de zinc et la température de calcination. Cette étude montre donc que diminuer la surface spécifique du support conduit logiquement à augmenter le frittage de l'argent.

Finalement, le Tableau 10 résume les résultats de la caractérisation de l'argent sur les supports modifiés avec le zinc, et sur l'alumine sol-gel A(1). Des espèces argent de même nature (ions, clusters, particules) sont observées sur tous les catalyseurs, mais leurs concentrations respectives varient en fonction du support. Toutefois, aucune relation directe n'a pu être établie entre une espèce argent particulière, et le gain en formation d'azote observé à T < 350°C avec les catalyseurs Ag/Zn20, Ag/Zn33 et Ag/Zn33C800 par rapport au catalyseur de référence Ag/A(1). Bien que l'argent active la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> sur l'alumine (comparatif des Figure 5 et 6), ce dernier ne semble pas être directement responsable des différences d'activité catalytique observées entre les catalyseurs.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des caractérisations par UV-Visible, MET et RTP des espèces argent présentes sur les supports modifiés par ajout de zinc, ainsi que sur A(1).

	Espèces argent oxydées			Espèces argent métalliques				
	%	Ions Ag <sup>+</sup>	Clusters Ag <sub>n</sub> <sup>δ+</sup>	%	Clusters Ag <sub>n</sub>	Particules Ag <sup>0</sup>		
						∅ ≤ 10 nm	10nm < ∅ < 100 nm	∅ ≥ 100 nm
<b>Ag/A(1)</b>	34	+++	++	66	+	+++	+	+
<b>Ag/Zn10</b>	32	++	+++	68	+	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn20</b>	32	++	++	68	++	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn33</b>	32	+	+	68	+	+ (*)	+	++
<b>Ag/Zn33C800</b>	23	+	+	77	+	+ (*)	+	+
<b>Ag/Zn33C1000</b>	20	++	+	80	++	+ (*)	+++ (SPR)	+

Concentration (+) faible (++) moyenne (+++) élevée.

(\*) Fiabilité de l'attribution discutable, due au contraste apporté par le zinc en MET pouvant masquer les particules de diamètre inférieur à 10 nm.

La dernière partie de l'étude des catalyseurs aluminés modifiés par ajout de zinc se concentre donc sur les propriétés acido-basiques des supports.

### III.2.4.3. Propriétés acido-basiques des supports Zn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>

Tout d'abord, les propriétés basiques de ces catalyseurs ont été évaluées par adsorption de CO<sub>2</sub> suivie par infrarouge. Il en résulte des espèces carbonates similaires en nature et en nombre sur chacun des catalyseurs, indiquant que l'ajout de zinc a très peu d'influence sur les sites basiques de Lewis -O<sup>2-</sup> (spectres non montrés).

Les propriétés acides ont été évaluées par adsorption de pyridine (Figure 19).

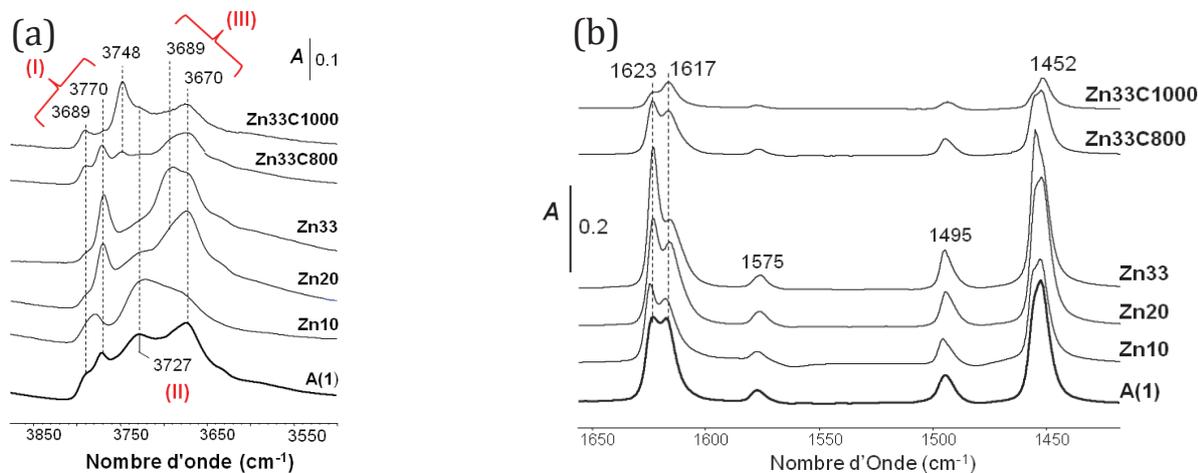


Figure 19 : Spectres infrarouges des supports aluminés modifiés par ajout de zinc, après activation sous vide à 450°C. (a) Région ν(OH) caractéristique des groupements hydroxyyles ; (b) spectres différences normés de la pyridine coordonnée, après thermodésorption à 200°C.

La Figure 19a montre que l'ajout de 20% et 33% atomique de zinc diminue la quantité de sites hydroxyles pontés (II), au profit de la formation d'hydroxyles basiques de type I<sub>a</sub> (liés à un seul Al<sub>IV</sub>) par rapport à l'alumine de référence A(1). La comparaison des spectres infrarouges de Zn33 dans la région  $\nu_{(\text{OH})}$  avec Zn33C800 et Zn33C1000 montre qu'augmenter la température de calcination du support conduit à l'apparition d'une nouvelle bande à  $\nu_{(\text{OH})} = 3748 \text{ cm}^{-1}$  : il est possible que cette bande corresponde à des hydroxyles liés au zinc. Globalement, des différences importantes (en quantité et en nature) sont observées entre les groupements –OH acides (III) et basiques (I) des différents supports.

La Figure 19b correspond aux vibrations de cycle de la pyridine, après évacuation sous vide à 200°C. Elle montre que la différence d'acidité de Lewis entre les supports est importante également (bande d'adsorption  $\nu_{19b} = 1452 \text{ cm}^{-1}$ ). L'acidité des supports modifiés avec le zinc varie sur une gamme beaucoup plus large que celle des alumines présentées précédemment (*cf.* Figure 4). De plus, l'analyse des spectres de la pyridine coordonnée dans le domaine spectral correspondant à la vibration  $\nu_{8a}$  indique que la distribution des sites acides de Lewis forts ou faibles est également affectée par l'ajout de zinc. Les différences d'acido-basicités observées sur les supports ont été comparées avec les résultats catalytiques : aucun lien direct n'a été observé entre le gain en formation d'azote à  $T < 350^\circ\text{C}$  obtenu avec Ag/Zn20, Ag/Zn33 et Ag/Zn33C800 et un paramètre simple, tel que la concentration de sites hydroxyles basique I<sub>a</sub> ou l'acidité de Lewis du support correspondant. Le mécanisme de formation d'azote décrit dans la littérature (*cf.* chapitre I, Figure 15) passant par un nombre important d'intermédiaires réactionnels, il est probable que plusieurs sites actifs soient impliqués. Toutefois, l'acidité de Lewis des catalyseurs a pu être corrélée avec la formation d'une espèce non mentionnée jusqu'à présent, qui est formée à partir de NO à haute température ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) sur les catalyseurs de type Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : l'ammoniac. Cet aspect est développé dans la partie III.3.

### III.3. Formation d'ammoniac sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jusqu'à présent, seul la formation d'azote a été mise en avant sur les catalyseurs testés. Or, NO n'est pas uniquement converti en azote sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés ou non, mais il peut également être oxydé en NO<sub>2</sub>, ou bien réduit en NH<sub>3</sub>. Cette formation d'ammoniac est illustrée Figure 20 sur les cinq catalyseurs alumines, ainsi que les catalyseurs modifiés avec 10, 20 et 33% atomique de zinc.

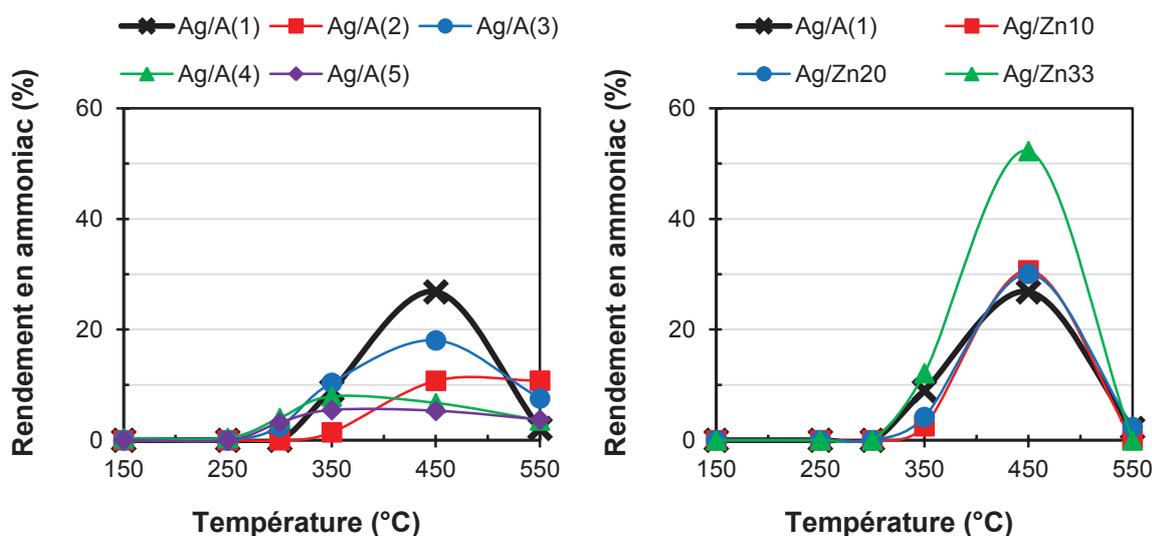


Figure 20 : Formation d'ammoniac observée en EtOH-SCR sur cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> différents, ainsi que sur des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 10%, 20% et 33% atomique de zinc.

Le rendement en ammoniac peut être très variable d'un échantillon à l'autre. Il passe globalement par un maximum à 450°C, qui peut atteindre des valeurs particulièrement fortes ( $R_{\text{NH}_3} = 52\%$  avec Ag/Zn33 à 450°C). D'une manière générale, la formation d'ammoniac est favorisée avec les catalyseurs très actifs en EtOH-SCR. Des catalyseurs peu actifs tels que Ag/Fe10 ou Ag/Mn10 (*cf.* Figure 7) n'en forment pas. L'ammoniac doit donc être formé quand la réduction des NO<sub>x</sub> est trop poussée.

La formation de NH<sub>3</sub> à 450°C a pu être corrélée avec la densité de sites acides de Lewis faibles (Al<sub>VI</sub>) des catalyseurs, qui est un paramètre obtenu par adsorption de pyridine suivie par infrarouge. En effet, comme mentionné précédemment (*cf.* §III.2.4.3), le doublet de bande  $\nu_{8a}$  ( $\nu_{8a} = 1624 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{8a} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ ) rend compte de l'hétérogénéité ainsi que de la distribution des sites acides de Lewis forts (Al<sub>IV</sub>) et faibles (Al<sub>VI</sub>). Une déconvolution dans ce domaine spectral, associée à la quantification des sites acides de Lewis obtenue par

l'intégration de la bande  $\nu_{19b}$  permet de déterminer la densité en  $m^2/g$  des sites acides de Lewis forts, ainsi que des sites acides de Lewis faibles des catalyseurs. La corrélation est présentée sur la Figure 21.

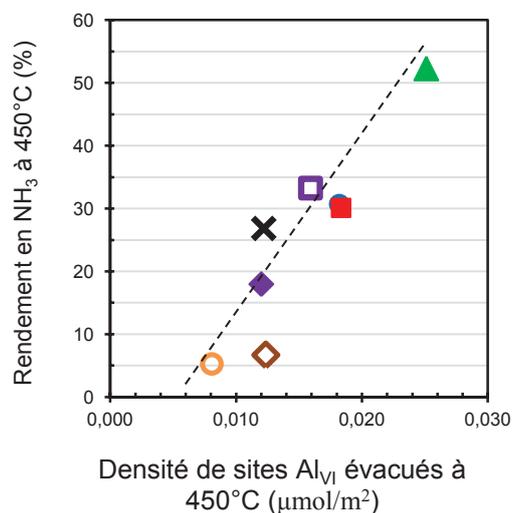


Figure 21 : Relation entre la formation d'ammoniac et les sites acides de Lewis faibles (Al<sub>VI</sub>) des catalyseurs. (×) : Ag/A(1) ; ( ) : Ag/A(3) ; ( ) : Ag/A(4) ; (○) : Ag/A(5) ; (■) : Ag/Zn10 ; (●) : Ag/Zn20 ; (▲) : Ag/Zn33 ; (□) : Ag/Zn33C800.

Cette relation est vérifiée pour des catalyseurs dont la conversion de NO est totale ou presque à 450°C (= catalyseurs très actifs en EtOH-SCR). Les catalyseurs dont la conversion de NO n'est pas totale (tels que Ag/A(2) ou Ag/Zn33C1000) forment moins d'ammoniac que la valeur prévue par la relation ci-dessus. Ceci indique que NO est préférentiellement converti en azote plutôt qu'en ammoniac dans un premier temps. Cette tendance peut s'expliquer en s'appuyant sur le mécanisme réactionnel suivant (*cf.* chapitre I, Figure 15) : N<sub>2</sub> est formé par réaction d'une espèce isocyanate (–NCO) avec NO<sub>2</sub>, et Bion *et al.* [11] ainsi que Thibault-Starzyk *et al.* [12] ont montré que ces isocyanates se forment préférentiellement sur les sites Al<sub>VI</sub> de l'alumine. NO est donc transformé en NO<sub>2</sub> et en –NCO suivant deux réactions parallèles, puis ces deux composés réagissent ensemble sur les sites Al<sub>VI</sub> pour former N<sub>2</sub>. Ce mécanisme est schématisé Figure 22.

(%) = pourcentage de produit converti

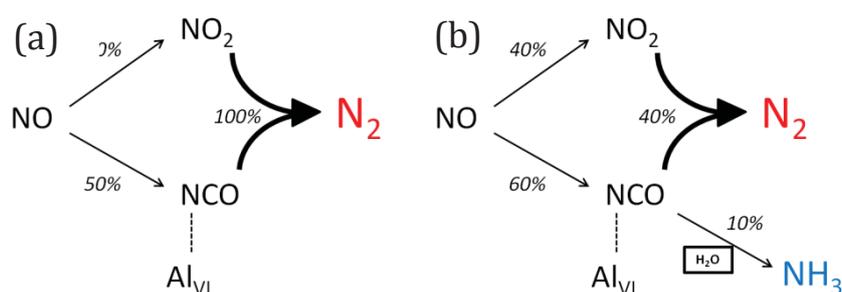


Figure 22 : Schéma de la formation d'azote et d'ammoniac sur les sites acides de Lewis faibles Al<sub>VI</sub>.

La Figure 22a montre que si NO est transformé équitablement en NO<sub>2</sub> et –NCO, ces deux espèces peuvent ensuite réagir ensemble pour former sélectivement N<sub>2</sub>. Par contre si l'équilibre est déplacé vers la formation de –NCO (Figure 22b), la formation d'azote diminue à cause d'un déficit en espèces NO<sub>2</sub>. Les isocyanates excédentaires sont alors susceptibles d'être hydrolysés en NH<sub>3</sub>. Ce mécanisme est supporté par la relation précédente : lorsque la densité de sites Al<sub>VI</sub> augmente, l'équilibre est déplacé vers la formation de –NCO, et la formation d'ammoniac augmente. Ce mécanisme implique toutefois que les isocyanates réagissent préférentiellement avec NO<sub>2</sub> pour former N<sub>2</sub>, plutôt qu'avec H<sub>2</sub>O pour former NH<sub>3</sub>. Cette hypothèse est supportée par le fait que la formation d'ammoniac est toujours observée à plus haute température que celle de l'azote, à un stade où la réduction des NO<sub>x</sub> en azote est déjà très importante. Par la suite, deux études ont été menées afin de limiter cette émission d'ammoniac sur les catalyseurs de type Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.4. Limitation de l'émission de NH<sub>3</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans un premier temps, des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec du zinc et un autre élément (Ce, Nb ou Mg) ont été synthétisés (*cf.* II.1.1.3). Le zinc a été introduit systématiquement suite aux résultats encourageants en formation d'azote obtenus à basse température. Le second élément, ajouté également lors de l'hydrolyse du précurseur d'alumine, a été choisi soit pour ses propriétés redox (Ce), soit pour ses propriétés acides (Nb) ou basiques (Mg).

#### III.4.1. Tests de catalyseurs Ag/Zn<sub>0,2</sub>X<sub>0,1</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>x</sub> (X = Ce, Nb ou Mg)

Les résultats des tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol de ces catalyseurs sont présentés ci-dessous.

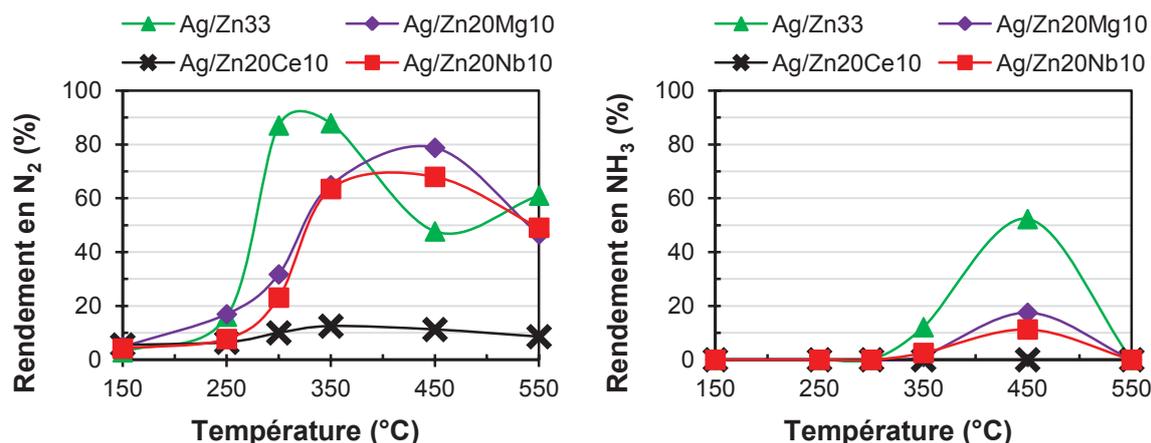


Figure 23 : Limitation de la formation d'ammoniac à haute température en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol : ajout de Mg, Ce ou Nb en plus du zinc au catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rendements en NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>.

L'ajout de cérium inhibe fortement l'activité du catalyseur. L'ajout de niobium ou de magnésium permet d'obtenir un profil de courbe différent de celui observé avec Ag/Zn33 : la formation d'azote augmente de façon plus modérée avec la température, mais le rendement en azote est amélioré à 450°C. En parallèle, ces deux catalyseurs forment moins d'ammoniac que Ag/Zn33 sur toute la gamme de température. Ils sont globalement moins actifs pour la réduction des NO<sub>x</sub>, et ils forment donc aussi moins de NH<sub>3</sub>. Cette tendance peut être expliquée par le schéma précédent (Figure 22) : la formation de NH<sub>3</sub> intervient lorsque des espèces -NCO sont formées, et qu'il n'y a plus d'espèces NO<sub>2</sub> capables de réagir avec elles pour conduire à la formation d'azote. Or, l'équipe de Sachtler [10, 25, 26] a montré que la formation d'azote est limitée à basse température (T < 350°C) par la formation d'espèces isocyanates, plutôt que par celle de NO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub> peut en effet être formé à basse température (Figure 24), en particulier avec l'échantillon contenant le magnésium.

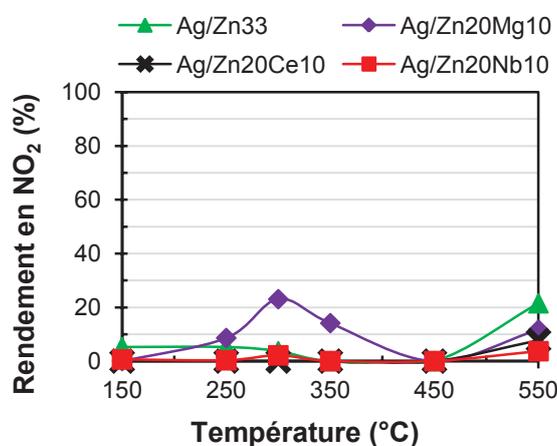


Figure 24 : Formation de NO<sub>2</sub> observée sur les catalyseurs modifiés avec Mg, Ce ou Nb.

La formation d'azote ne doit toutefois être possible que si le catalyseur possède des sites Al<sub>V1</sub> en quantité suffisante (*cf.* Figure 22). Deux paramètres limitent donc la formation d'azote :

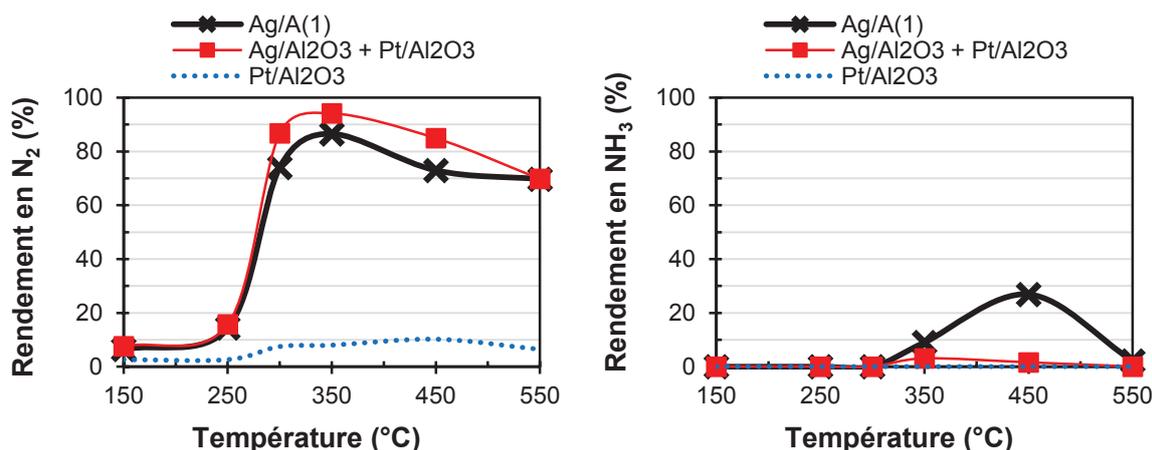
1. la réaction entre NO et l'éthanol, vraisemblablement sur deux sites adjacents du catalyseur, qui conduit à la formation d'espèces -NCO ;
2. la réaction entre ces espèces -NCO et NO<sub>2</sub>, vraisemblablement sur les sites Al<sub>V1</sub>.

Le catalyseur Ag/Zn33 est capable de former -NCO, mais sa densité de sites Al<sub>V1</sub> est trop élevée et conduit à déplacer l'équilibre vers la formation de NH<sub>3</sub> à 450°C (*cf.* Figure 23). Les catalyseurs modifiés avec Mg et Nb possèdent des sites Al<sub>V1</sub> actifs puisqu'ils transforment plus de 60% de NO en N<sub>2</sub> à 450°C : ces échantillons sont donc limités par le premier paramètre, *i.e.* la réaction entre NO et l'éthanol conduisant à la formation de -NCO. Quant au catalyseur modifié avec le cérium, il a été vérifié par DRX que ce dernier est un mélange des phases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CeO<sub>2</sub>. Le cérium n'est donc pas incorporé dans la structure de l'alumine lors de son ajout pendant la synthèse sol-gel du support, et doit vraisemblablement se déposer en surface de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est alors possible que les mêmes problèmes de recouvrement des sites actifs de l'alumine observés lors de **l'imprégnation** d'éléments sur sa surface (détaillée §III.2.1) soient responsables de l'inhibition du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'ajout du cérium.

En conclusion, l'ajout de magnésium ou niobium permet de limiter la formation d'ammoniac à haute température (T > 300°C), mais limite également le rendement en azote à basse température (T < 350°C) en contradiction avec l'objectif principal de cette étude. Une deuxième solution a donc été envisagée afin de limiter la formation d'ammoniac sans diminuer la formation d'azote à basse température, en plaçant un second catalyseur derrière Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

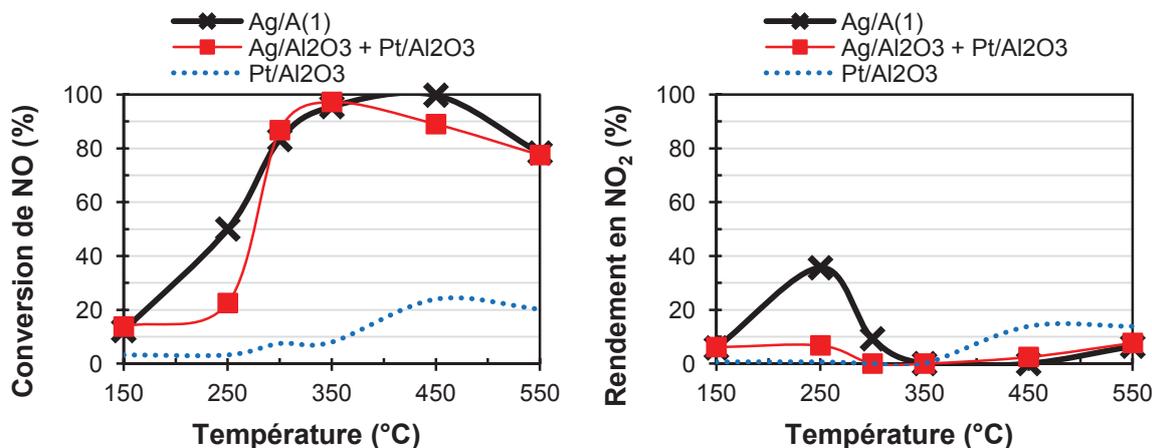
#### III.4.2. Double lit catalytique (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dans cette étude, un catalyseur Pt(1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été placé derrière Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'oxyder l'ammoniac (si possible) en azote. Le support sélectionné pour cette étude est l'alumine A(1). Les résultats sont présentés Figure 25.


 Figure 25 : Double-lit catalytique Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 mg) puis Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 mg). Rendements en NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>.

D'abord, il est important de noter que le catalyseur à base de platine (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est très faiblement actif en EtOH-SCR lorsqu'il est utilisé seul (courbe en pointillée sur la figure). En revanche, l'ajout de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derrière Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de limiter la formation d'ammoniac sur toute la gamme de température et d'améliorer la formation en azote. L'ammoniac formé sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit donc être oxydé en azote sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'étude complémentaire de la conversion de NO et du rendement en NO<sub>2</sub> (Figure 26) montre que les réactions suivantes (impliquant les espèces azotées) ont lieu sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de la température :

- 150°C : pas de réaction ;
- 250°C : NO<sub>2</sub> est réduit en NO ;
- 300°C : NO<sub>2</sub> est réduit en N<sub>2</sub> ;
- 350°C : NH<sub>3</sub> est oxydé en N<sub>2</sub> ;
- 450°C : NH<sub>3</sub> est oxydé en N<sub>2</sub> et NO ;
- 550°C : pas de réaction.


 Figure 26 : Double-lit catalytique Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 mg) puis Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 mg). Conversion de NO et rendement en NO<sub>2</sub>.

A 450°C, seul NH<sub>3</sub> est émis en sortie du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pas de NO<sub>x</sub> ou N<sub>2</sub>O) et l'éthanol est entièrement consommé (non montré). Le gain en azote, observée Figure 25, doit donc être due à la réaction de l'ammoniac sur le platine. Il est toutefois inattendu que N<sub>2</sub>O ne soit pas formé sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; afin de valider ces résultats, la réaction de NH<sub>3</sub> avec O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> a été étudiée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sans éthanol et NO). Les résultats sont présentés Figure 27.

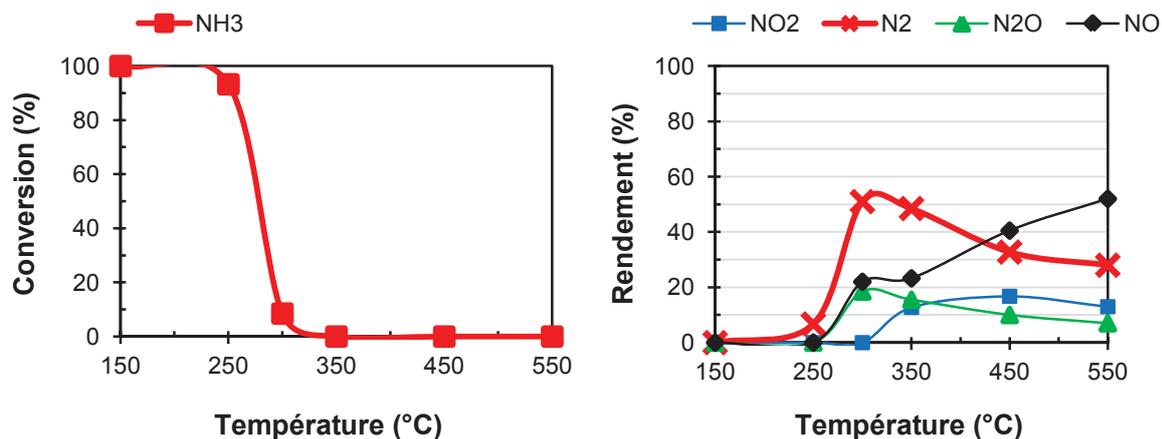


Figure 27 : Oxydation de l'ammoniac sur Pt(1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mélange réactionnel* : 400 ppm NH<sub>3</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub> ; m(Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 51 mg, VVH = 150 000 h<sup>-1</sup>.

La conversion de l'ammoniac est effective à 250°C, et totale à 350°C. Ce dernier est oxydé en azote, N<sub>2</sub>O, NO et NO<sub>2</sub> avec des concentrations qui dépendent de la température. Les produits majoritairement formés sont l'azote (150°C-450°C) puis NO (450°C-550°C), N<sub>2</sub>O étant formé en quantité moindre. Ces résultats sont finalement en accord avec ceux obtenus en présence du double lit catalytique. Le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est capable d'oxyder totalement l'ammoniac émis par Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 300°C et 550°C, en des produits moins toxiques que ce dernier. Cette solution (double lit catalytique) peut donc être intéressante pour une application en sortie de moteur Diesel. Des études supplémentaires pourraient être conduites afin d'améliorer la sélectivité en formation d'azote sur ce catalyseur entre 300°C et 550°C, ou bien remplacer le platine par un métal moins onéreux.

En conclusion, l'ajout d'un second lit catalytique (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derrière Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de transformer sélectivement l'ammoniac émis par ce premier lit en azote (350°C) puis en N<sub>2</sub> + NO (450°C). N<sub>2</sub>O n'a pas été observé dans ces conditions. Cette solution est donc intéressante pour limiter l'émission d'ammoniac sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans une dernière partie, des catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été préparés, toujours dans l'optique d'améliorer la formation d'azote à basse température.

### III.5. Tests de bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cette étude se divise en deux parties : un premier lot de catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparé avec des éléments utilisés fréquemment en SCR des NO<sub>x</sub> (X = Ru [27, 28], Cu [29, 30], Ir [31, 32] ou Co [33, 34]), tandis qu'un second lot a été préparé avec des matériaux moins conventionnels, utilisé également en déNO<sub>x</sub> (Gd [35, 36], In [37, 38] ou Sc [39]).

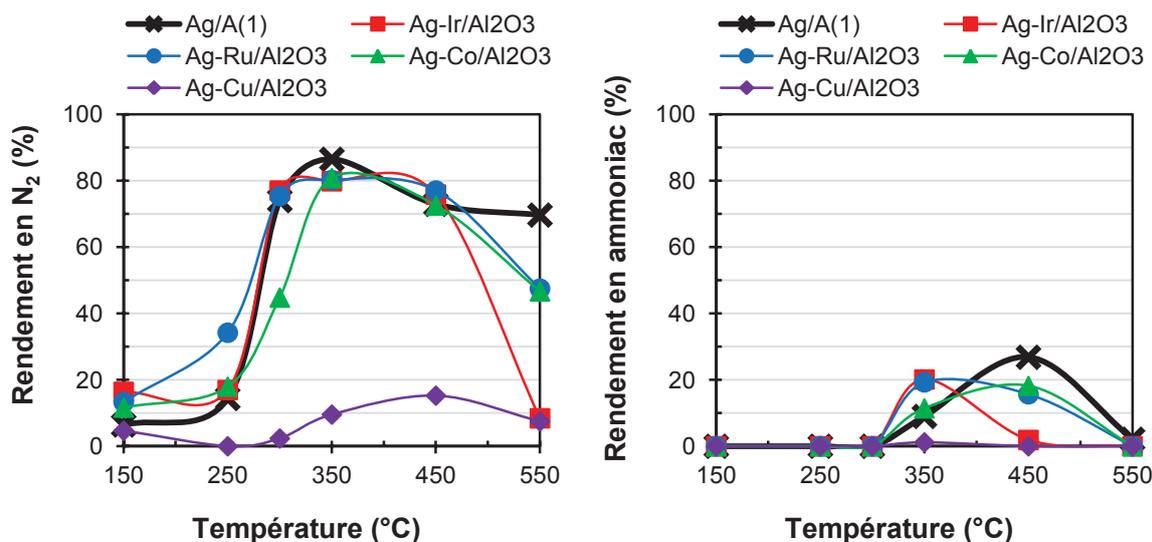


Figure 28 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol de catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Ir, Ru, Co ou Cu). Rendements en N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

La Figure 28 montre que l'ajout de 0,5% massique de cuivre désactive le catalyseur. L'incorporation de cobalt ou d'iridium n'en améliore pas l'activité. Par contre, l'ajout de ruthénium améliore la formation d'azote à basse température, et limite la formation d'ammoniac à 450°C. L'ajout de ruthénium permet d'augmenter le rendement en azote de 20 points de conversion à 250°C par rapport à Ag/A(1) (34% de rendement en N<sub>2</sub> contre 14% sur Ag/A(1)), ce qui constitue l'activité la plus importante obtenue sur l'ensemble des catalyseurs testés. Ru est connu pour être très actif en oxydation d'hydrocarbures [40] ou de NO en NO<sub>2</sub> [41] en mélange pauvre à basse température, mais l'argent présente les mêmes propriétés. Ces paramètres ne sont donc pas limitants. Par contre, l'étape limitant la formation d'azote est la réaction entre les NO<sub>x</sub> et l'éthanol conduisant à la formation de -NCO [10]. Le ruthénium est vraisemblablement capable d'activer cette réaction, mais ceci n'a pas pu être mis en évidence dans cette étude.

Finalement, la Figure 29 présente les résultats catalytiques des catalyseurs modifiés avec le scandium, l'indium et le gadolinium.

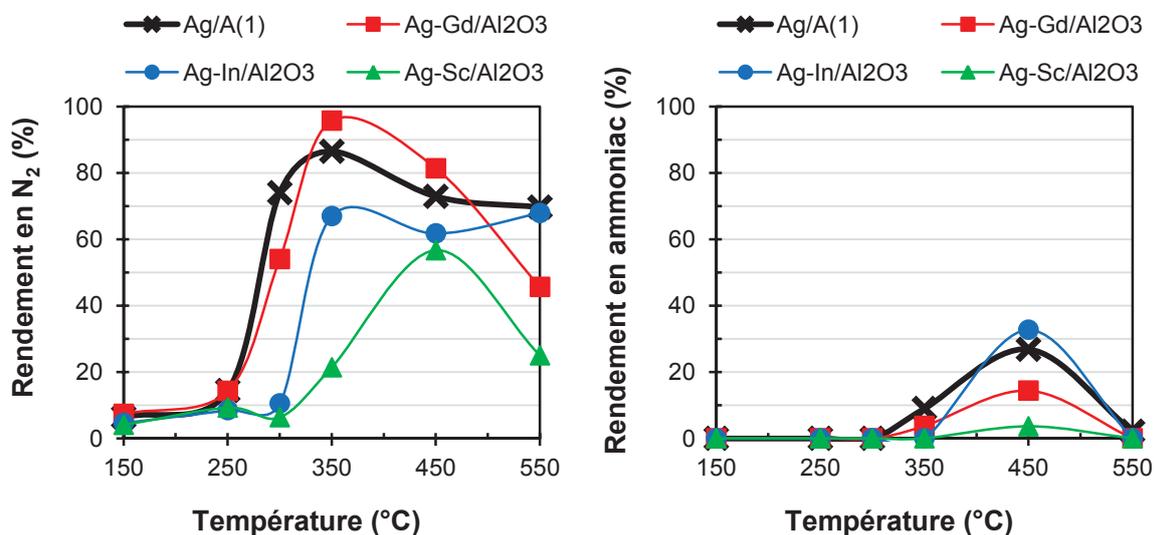


Figure 29 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol de catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Gd, In ou Sc). Rendement en N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

La Figure 29 montre que l'ajout d'indium et de scandium limite la formation d'azote sur toute la gamme de température. Par contre, l'ajout de gadolinium améliore la formation d'azote à 350°C et 450°C au détriment de celle de l'ammoniac. Ceci peut s'expliquer par le fait que le catalyseur modifié au gadolinium est moins actif en formation d'azote que Ag/A(1) à 300°C.

Finalement, seul l'ajout de ruthénium permet d'augmenter la conversion des NO<sub>x</sub> en azote à 150°C et 250°C par rapport au catalyseur Ag/A(1). Le rendement atteint 34% à 250°C, ce qui constitue la valeur la plus élevée obtenue sur l'ensemble des catalyseurs testés.

## Conclusions

L'objectif principal de cette étude était d'améliorer l'activité en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol du catalyseur Ag(2%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dessous de 300°C. Afin de répondre à cet objectif, des modifications ont été effectuées sur ce catalyseur : sur la phase métallique (variation du pourcentage d'argent imprégné, ajout d'un second métal), mais également sur le support alumine (ajout de différents éléments par imprégnation, ou bien par cohydrolyse lors de la synthèse sol-gel de l'alumine). Les résultats ont montré que la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol dépend du pourcentage d'argent imprégné, mais également du support ainsi que de la méthode de modification du support utilisés. Le pourcentage d'argent déposé sur cinq alumines différentes a été varié entre 1 et 4% massique : il a été montré que 2% massique conduit globalement à la meilleure activité en EtOH-SCR. Ensuite, il a été montré que les activités catalytiques respectives de ces cinq alumines seules sont différentes, et que des activités différentes sont également obtenues lorsque ces alumines sont imprégnées avec de l'argent.

Ensuite, le support alumine a été modifié par des ajouts de différents éléments, suivant deux méthodes distinctes. Dans un premier temps, des éléments basiques (La, Ba, Mg) ou acides (Ti) ont été ajoutés par imprégnation sur une alumine industrielle (dont le catalyseur argent supporté est très actif en EtOH-SCR). Il a été montré que ces ajouts conduisent à inhiber l'activité catalytique. Deux raisons ont été avancées pour expliquer cette inhibition : il est probable que l'imprégnation d'un élément sur l'alumine conduise à un recouvrement des sites actifs dans un premier temps ; de plus, l'alumine possède des sites acides et basiques, qui sont tous deux vraisemblablement impliqués dans le mécanisme de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. Il est probable que l'ajout d'un élément basique conduise à inhiber l'acidité l'alumine, et vice-versa. Une deuxième solution a alors été envisagée pour modifier l'environnement des sites actifs de l'alumine, sans pour autant les empoisonner : l'ajout d'un élément tierce lors de la synthèse d'une alumine préparée par voie sol-gel (nommée A(1)), pendant l'étape d'hydrolyse. Des catalyseurs ont ainsi été préparés, présentant des activités catalytiques intéressantes développées dans le dernier paragraphe.

Ensuite, il a également été montré que la structure cristalline du support est importante : les supports amorphes ne permettent pas la réaction entre NO et l'éthanol conduisant à la formation d'azote, ce qui suggère que des sites adjacents présents sur l'alumine gamma par exemple sont responsables de cette réaction. Les propriétés acides des supports sont

également primordiales, puisqu'il a été montré que les sites acides de Lewis faibles (Al<sub>VI</sub>) des supports participent directement à la formation d'azote (ainsi qu'à la formation d'ammoniac). Un schéma réactionnel a été proposé, en s'appuyant sur les résultats de la littérature : ce dernier propose que NO soit transformé en NO<sub>2</sub> et -NCO en parallèle, et que NO<sub>2</sub> réagisse ensuite avec -NCO adsorbé sur un site acide de Lewis faible Al<sub>VI</sub> pour conduire à la formation d'azote. La formation de -NCO serait liée à la réaction de NO et de l'éthanol sur les sites adjacents cités ci-dessus.

En ce qui concerne l'activité catalytique, des gains en formation d'azote ont été obtenus en modifiant le support alumine par des ajouts de zinc (par cohydrolyse, lors de la synthèse sol-gel de l'alumine) à 250°C, mais surtout à 300°C. Ainsi, une conversion de 100% des NO<sub>x</sub> en azote a été obtenue avec le catalyseur Ag/Zn33C800 (contre 74% avec le catalyseur Ag/A(1) de référence) : le support (Zn33C800) de ce catalyseur a été préparé en ajoutant 33% atomique de zinc lors de la synthèse sol-gel de l'alumine, puis en calcinant le solide obtenu à 800°C (contre 600°C pour les préparations usuelles). Ensuite, le catalyseur bimétallique Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé au ruthénium a permis d'obtenir un rendement en azote de 34% à 250°C, contre 14% sur le catalyseur Ag/A(1) de référence. Notons ici qu'en regard avec la littérature, aucune activité similaire n'est reportée dans des conditions semblables de mélange réactionnel (présence de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) et de forte vitesse volumique horaire (VVH = 150 000 h<sup>-1</sup>). L'activité catalytique en dessous de 300°C reste toutefois limitée : les chapitres IV et V suivants vont donc étudier le mécanisme de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol avec le catalyseur de référence Ag/A(1), et tenter de déterminer pourquoi la formation d'azote est limitée en dessous de 300°C.

- [1] T. Miyadera, *Applied Catalysis B-Environmental* 2 (1993) 199-205.
- [2] T. Sato, S. Goto, Q. Tang, S. Yin, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 2247-2253.
- [3] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, E. Jobson, L. Cider, P.G. Blakeman, L.J. Peace, M.V. Twigg, M. Preis, M. Gottschling, *Applied Catalysis B-Environmental* 70 (2007) 36-44.
- [4] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.M. Trichard, P. Da Costa, *Catalysis Letters* 128 (2009) 25-30.
- [5] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B-Environmental* 36 (2002) 287-297.
- [6] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Applied Catalysis B-Environmental* 13 (1997) 59-67.
- [7] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [8] S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 367-372.
- [9] X.L. Zhang, H. He, H.W. Gao, Y.B. Yu, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2008) 1446-1451.
- [10] Y. Yeom, M. Li, A. Savara, W. Sachtler, E. Weitz, *Catalysis Today* 136 (2008) 55-63.
- [11] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 47-58.
- [12] F. Thibault-Starzyk, E. Seguin, S. Thomas, M. Daturi, H. Arnolds, D.A. King, *Science* 324 (2009) 1048-1051.
- [13] J. Texter, J.J. Hastrelter, J.L. Hall, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 4690-4693.
- [14] M. Matsuoka, E. Matsuda, K. Tsuji, H. Yamashita, M. Anpo, *Chemistry Letters* (1995) 375-376.
- [15] A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 74 (1995) 195-199.
- [16] B. Inceesungvorn, J. López-Castro, J.J. Calvino, S. Bernal, F.C. Meunier, C. Hardacre, K. Griffin, J.J. Delgado, *Applied Catalysis A-General* 391 (2011) 187-193.
- [17] P. Mulvaney, A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 4182-4188.
- [18] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 4657-4664.
- [19] E. Gachard, J. Belloni, M.A. Subramanian, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 867-870.
- [20] J. Michalik, J. Sadlo, T. Kodaira, S. Shimomura, H. Yamada, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 232 (1998) 135-137.
- [21] Z.J. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 313-327.
- [22] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 368-376.
- [23] A. Satsuma, J. Shibata, A. Wada, Y. Shinozaki, T. Hattori, *Studies in Surface Science and Catalysis* 145 (2002) 235-238.
- [24] A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, L.N. Kurina, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 60 (1986) 2081-2083.
- [25] Y.H. Yeom, M. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Catalysis Letters* 118 (2007) 173-179.
- [26] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 413-427.
- [27] A.C.W. Koh, L.W. Chen, W.K. Leong, T.P. Ang, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, J.Y. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5691-5703.
- [28] A. Kotsifa, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Vol B, Poster Presentations* (2003) 461-468.

- [29] N.W. Cant, I.O.Y. Liu, *Catalysis Today* 63 (2000) 133-146.
- [30] G. Delahay, B. Coq, L. Broussous, *Applied Catalysis B-Environmental* 12 (1997) 49-59.
- [31] E. Iojoiu, P. Gelin, H. Praliaud, M. Primet, *Applied Catalysis A-General* 263 (2004) 39-48.
- [32] C. Wögerbauer, M. Maciejewski, A. Baiker, U. Göbel, *Journal of Catalysis* 201 (2001) 113-127.
- [33] Y.J. Li, T.L. Slager, J.N. Armor, *Journal of Catalysis* 150 (1994) 388-399.
- [34] X.M. Chen, A.M. Zhu, C. Shi, *Catalysis Letters* 133 (2009) 134-141.
- [35] B. Dziewiecka, Z. Dziewiecki, *Catalysis Today* 17 (1993) 121-129.
- [36] G. Centi, S. Perathoner, B. Kartheuser, B.K. Hodnett, *Catalysis Today* 17 (1993) 103-110.
- [37] H.P. Decolatti, A. Martínez-Hernández, L.B. Gutiérrez, G.A. Fuentes, J.M. Zamaro, *Microporous and Mesoporous Materials*, In Press, Accepted Manuscript.
- [38] R.M. Mihályi, Z. Schay, Á. Szegedi, *Catalysis Today* 143 (2009) 253-260.
- [39] M.D. Fokema, J.Y. Ying, *Applied Catalysis B-Environmental* 18 (1998) 71-77.
- [40] K. Villani, C.E.A. Kirschhock, D. Liang, G. Van Tendeloo, J.A. Martens, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3106-3109.
- [41] M. Labaki, M. Issa, S. Smeeckens, S. Heylen, C.E.A. Kirschhock, K. Villani, M. Jeguirim, D. Habermacher, J.F. Brillhac, J.A. Martens, *Applied Catalysis B-Environmental* 97 (2010) 13-20.



---

Chapitre IV. Investigations de l'activité de  
CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO et NO en EtOH-SCR sur  
Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---



<b><u>Chapitre IV. Investigations de l'activité de CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO et NO en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u></b>	<b>117</b>
<b><u>Introduction</u> .....</b>	<b>121</b>
<b><u>IV.1. Réaction de NO en absence d'hydrocarbures</u>.....</b>	<b>123</b>
<u>IV.1.1. Réaction de NO en phase gaz</u> .....	123
<u>IV.1.2. Réaction de NO en présence de l'alumine</u> .....	123
<u>IV.1.2.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'alumine : dissociation de O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	123
<u>IV.1.2.2. Mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> sur l'alumine</u> .....	124
<u>IV.1.3. Réaction de NO en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	125
<u>IV.1.3.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : effet de H<sub>2</sub></u> .....	125
<u>IV.1.3.2. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : activation de O<sub>2</sub> sur l'argent</u> .....	127
<u>IV.1.3.3. Formation d'azote et influence de l'eau</u> .....	128
<b><u>IV.2. SCR des NO<sub>x</sub> par CO</u>.....</b>	<b>129</b>
<b><u>IV.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde</u>.....</b>	<b>129</b>
<u>IV.3.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en phase gaz</u> .....	129
<u>IV.3.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'alumine</u> .....	133
<u>IV.3.2.1. Réaction de l'acétaldéhyde avec NO, influence de la présence de NO<sub>2</sub></u> .....	134
<u>IV.3.2.2. Réaction de l'acétaldéhyde avec les nitrates de surface</u> .....	136
<u>IV.3.2.3. Limitation de la réaction entre NO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CHO à 550°C</u> .....	137
<u>IV.3.2.4. Mécanisme de formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	138
<u>IV.3.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	139
<u>IV.3.3.1. Formation de nitrates monodentés sur l'alumine en présence d'argent</u> .....	140
<u>IV.3.3.2. Limitation de la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	141
<u>IV.3.3.3. Influence de l'eau sur la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	142
<u>IV.3.4. Proposition d'un schéma réactionnel de la CH<sub>3</sub>CHO-SCR</u> .....	143
<u>IV.3.4.1. Proposition d'un schéma réactionnel de formation d'azote</u> .....	143
<u>IV.3.4.2. Application du schéma réactionnel aux résultats catalytiques</u> .....	144
<u>IV.3.4.2.a. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en absence d'eau</u> .....	144
<u>IV.3.4.2.b. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en présence d'eau</u> .....	146
<u>IV.3.4.3. Conclusions</u> .....	147
<u>IV.3.4.3.a. Formation d'azote sur les sites de l'alumine seule</u> .....	147
<u>IV.3.4.3.b. Formation d'azote sur les sites de l'alumine liés à un cluster d'argent</u> .....	148
<b><u>IV.4. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène</u>.....</b>	<b>150</b>

<u>IV.4.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz</u> .....	150
<u>IV.4.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence d'alumine</u> .....	151
<u>IV.4.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	153
<b><u>Conclusions</u></b> .....	<b>157</b>

## Introduction

Dans le chapitre III précédent, il a été montré que l'activité des catalyseurs basés sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est limitée en dessous de 300°C. Parmi tous les catalyseurs testés, le rendement en azote le plus élevé à 250°C ( $R_{N_2} = 34\%$ ) a été obtenu avec le catalyseur bimétallique Ag-Ru(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats du chapitre III ont été focalisés sur la formation des produits azotés (azote et ammoniac en particulier, ainsi que NO<sub>2</sub>) en EtOH-SCR. Or, l'éthanol est également transformé en des produits d'oxydation partielle (acétaldéhyde, éthylène et CO) au cours de cette réaction. Le mécanisme proposé dans la littérature (*cf.* chapitre I, Figure 15)) montre que la formation d'azote passe dans un premier temps par la formation d'acétaldéhyde, qui s'adsorbe sous forme d'espèces acétates et/ou d'espèces énoliques sur le catalyseur, qui peuvent ensuite réagir avec les NO<sub>x</sub> pour conduire à la formation d'azote. Ceci montre que les produits d'oxydation partielle de l'éthanol sont susceptibles de réagir avec NO pour former de l'azote.

Les chapitres IV et V suivants ont pour objectif d'étudier plus en détail le mécanisme de formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afin de mettre en évidence les paramètres limitant l'activité de ce catalyseur à basse température. Le chapitre IV s'intéresse à la réactivité de trois produits carbonés majoritairement formés au cours de la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, *i.e.* l'acétaldéhyde, l'éthylène et CO. Le cas de NO est également discuté. Le chapitre V est par contre entièrement consacré à la réactivité de l'éthanol.

L'objectif des études présentées dans ce chapitre est donc d'observer la réactivité de l'acétaldéhyde, de l'éthylène, de CO ainsi que de NO en phase gaz, puis en présence d'alumine, et enfin en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en variant le mélange réactionnel. Ainsi, ces tests permettent d'étudier par exemple la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde sur l'alumine, ou bien la réaction d'oxydation de NO en phase gaz. L'alumine sélectionnée pour cette étude est l'alumine sol-gel A(1) présentée dans le chapitre III précédent. Avant de débiter ces études, et afin de simplifier les explications, il est important de souligner ici que :

1. l'ajout de CO<sub>2</sub> n'influence pas les résultats des tests, quel que soit la réaction (décomposition, oxydation, etc.) ou bien le milieu (phase gaz, en présence d'alumine ou bien du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étudiés. Sur l'alumine et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il a été vérifié par infrarouge *in-situ* que des carbonates se forment en surface des catalyseurs au cours de

la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence du mélange complet, qui contient 10% de CO<sub>2</sub> (résultats non montrés) ; ces derniers ne doivent toutefois pas intervenir dans le mécanisme de formation d'azote, puisqu'ils n'interfèrent pas sur les résultats catalytiques.

2. De même, l'ajout d'hydrogène n'a d'influence qu'en présence d'argent, ce qui montre que ce dernier agit sur Ag, mais pas sur l'alumine. L'ajout de H<sub>2</sub> étant toutefois très faible (167 ppm), les différences en tests catalytiques sont de ce fait peu significatives, et ne seront pas développées.
3. Finalement, l'ajout d'eau n'influence pas les résultats obtenus en phase gaz (sans catalyseur), mais agit sur l'alumine seule et le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## IV.1. Réaction de NO en absence d'hydrocarbures

Cette partie étudie la réaction de NO avec les différents composants du mélange réactionnel détaillés ci-dessous.

Tableau 1 : Composition du mélange réactionnel complet utilisé pour les tests de réactivité de NO\*.

Composés	NO	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Concentration	400	500	167	8	10	10	Complément
	ppm	ppm	ppm	%	%	%	

\* Débit total = 200 mL/min.

La réactivité de NO est dans un premier temps présentée en phase gaz (sans catalyseur), puis dans un deuxième temps en présence d'alumine, et finalement en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### IV.1.1. Réaction de NO en phase gaz

NO ne réagit pas en phase gaz en présence du mélange réactionnel complet détaillé Tableau 1. Bien que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> soit favorisée par la thermodynamique jusqu'à environ 480°C (*cf.* chapitre I, Figure 12), il semblerait que cette réaction soit limitée par la cinétique.

### IV.1.2. Réaction de NO en présence de l'alumine

#### IV.1.2.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'alumine : dissociation de O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En présence d'alumine, NO est oxydé en NO<sub>2</sub> uniquement en présence d'oxygène, et à 550°C (Figure 1a).

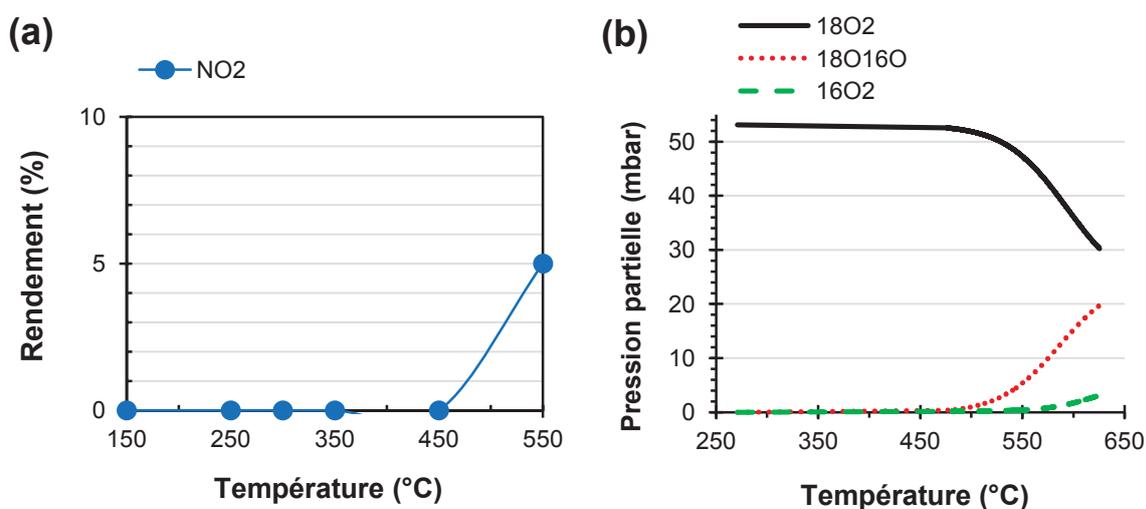


Figure 1 : (a) : Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'alumine. *Mélange réactionnel* : 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>. (b) : échange isotopique de l'oxygène sur l'alumine.

Le rendement de cette oxydation est faible (5%). La formation de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O ou NH<sub>3</sub> n'est pas observée. En parallèle, la Figure 1b présente les résultats d'échange isotopique de l'oxygène sur l'alumine sol-gel. Cette technique, détaillée §II.2.7, permet de déterminer la température à laquelle l'alumine est capable de dissocier (et donc d'activer) O<sub>2</sub> : pour cela, du dioxygène marquée (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) est mis en présence de l'alumine, et l'émission de <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O ou <sup>16</sup>O<sub>2</sub> met en évidence l'échange d'oxygènes 18 provenant de la phase gaz, avec des oxygènes 16 provenant de la matrice de l'alumine.

Cette étude montre donc que l'alumine active l'oxygène à partir de 500°C, ce qui correspond aux températures où l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est observée en test catalytique (Figure 1a). NO doit alors être capable de réagir avec un oxygène activé sur l'alumine pour former NO<sub>2</sub>.

#### IV.1.2.2. Mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> sur l'alumine

Il a été observé dans la littérature que la réaction de NO avec O<sub>2</sub> conduit à la formation de deux espèces nitrites de configuration pontés ou linéaires [1-6]. Bien que le mécanisme de formation de ces espèces ne soit pas clairement défini, il est accepté que NO s'adsorbe sur les sites acides de Lewis Al<sup>3+</sup>, et que l'oxydation de NO en nitrite est possible grâce à la présence des sites oxygènes basiques -O<sup>2-</sup>, comme illustré sur la Figure 2.

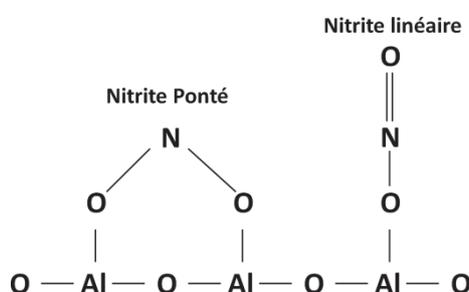


Figure 2 : Configurations d'adsorption des nitrites pontés et linéaires sur l'alumine [3].

L'influence de la présence d'eau sur la réaction d'oxydation de NO sur l'alumine a ensuite été étudiée. Il a été observé que l'ajout d'eau (réaction NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) inhibe totalement l'émission de NO<sub>2</sub>. Or, l'eau se dissocie de préférence sur un couple acide-base de Lewis [7], formant ainsi des hydroxyles de surface. La Figure 3 montre que ces sites hydroxyles limitent l'adsorption de NO en surface de l'alumine, et donc la réaction de ce dernier avec des oxygènes activés sur l'alumine.

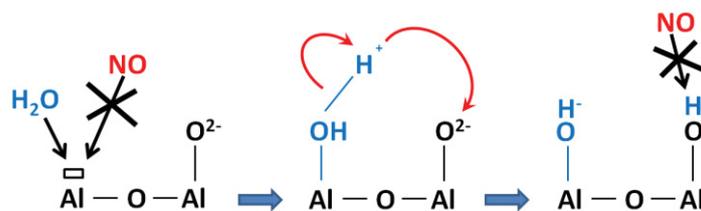


Figure 3 : Adsorption de l'eau sur l'alumine : compétition d'adsorption avec NO.

En conclusion, NO s'adsorbe sur l'alumine sous forme de nitrites linéaires ou pontés (en présence d'oxygène). Ces nitrites peuvent réagir avec un oxygène activé sur l'alumine à 550°C pour désorber sous la forme de NO<sub>2</sub>.

### IV.1.3. Réaction de NO en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### IV.1.3.1. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : effet de H<sub>2</sub>

Dans un premier temps, il a été observé que l'ajout d'argent ne modifie pas la réaction d'oxydation de NO (NO + O<sub>2</sub>) sur l'alumine présentée Figure 1. Ce résultat est inattendu ; toutefois, les résultats présentés Figure 4 montrent que la présence d'un réducteur tel que le dihydrogène (réaction NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) active l'émission de NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> dès 150°C. Ce résultat n'est pas observé sur l'alumine seule. L'émission d'ammoniac ou N<sub>2</sub>O n'a pas été observée.

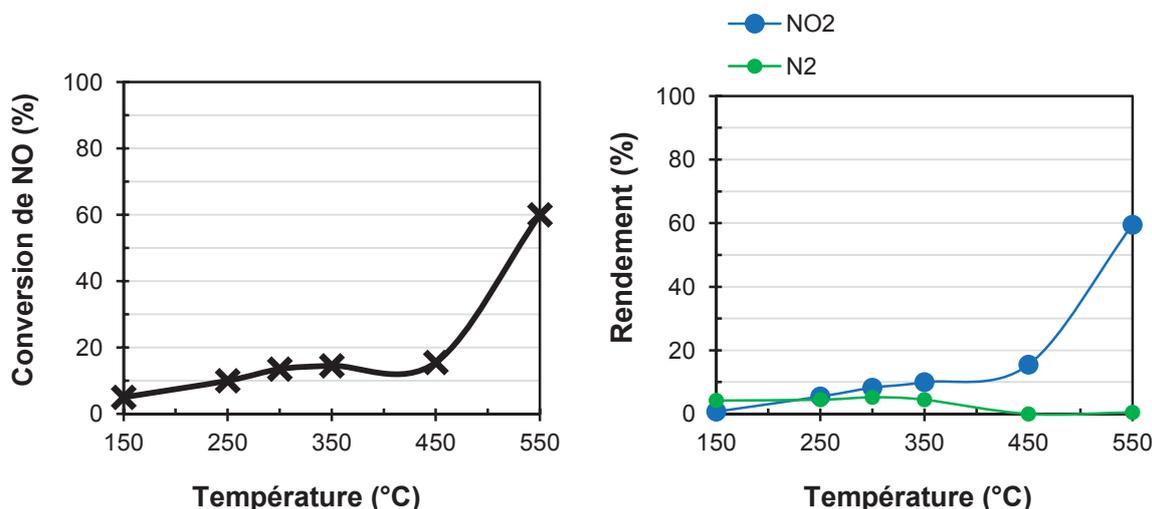


Figure 4 : Influence de l'ajout de H<sub>2</sub> sur l'oxydation de NO en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mélange complet : 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, 167 ppm H<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

La présence de H<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel a donc un effet sur la conversion de NO sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une première hypothèse avancée ici est que l'hydrogène, même en

faible quantité, puisse réduire localement l'argent, et le rendre ainsi actif en oxydation de  $\text{NO}$  à la différence du métal sous sa forme totalement oxydé. Le  $\text{NO}_2$  formé peut ensuite réagir sur le catalyseur.

Dans la littérature, il a été montré que l'adsorption de  $\text{NO}_2$  sur l'alumine conduit à la formation de nitrates, de configurations monodenté, bidenté ou ponté (à la différence de l'adsorption de  $\text{NO}$  qui conduit à la formation de nitrites sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cf. Figure 2) [1, 2, 5, 8, 9]. Le mécanisme de formation des nitrates à partir de  $\text{NO}_2$  n'est pas clairement défini dans la littérature : toutefois il est accepté que  $\text{NO}_2$  se lie avec les sites acides de Lewis de l'alumine, et que les sites oxygènes basiques de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont responsables de l'oxydation de  $\text{NO}_2$  en nitrate [5, 10] (Figure 5).

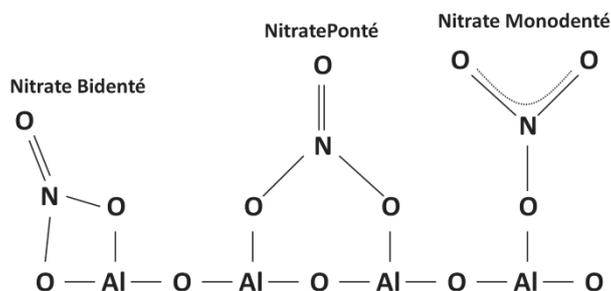


Figure 5 : Configurations d'adsorption des nitrates bidentés, pontés et monodentés sur l'alumine [8, 9].

Ces espèces nitrates sont également formées sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais en présence du mélange  $\text{NO} + \text{O}_2$  [2, 8, 11], à la différence de l'alumine où seuls des nitrites sont observés avec ce mélange (cf. Figure 2). Ces nitrates seraient formés sur des espèces argent dans un premier temps, et seraient stables. Il est d'ailleurs reporté dans la littérature que ces nitrates empoisonnent les sites actifs (en EtOH-SCR) du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en dessous de  $300^\circ\text{C}$  [2, 8, 11]. La deuxième hypothèse proposée est alors que nitrates soient stabilisés sur l'argent, et que la présence d'un réducteur tel que le dihydrogène soit nécessaire pour entraîner leur désorption sous forme de  $\text{NO}_2$ . Ce point est développé dans la partie suivante.

En conclusion, cette étude montre que l'argent peut oxyder  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  à partir de  $150^\circ\text{C}$ . Des espèces nitrates sont susceptibles d'être formés en surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dès  $150^\circ\text{C}$ .

#### IV.1.3.2. Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : activation de O<sub>2</sub> sur l'argent

La littérature montre que l'argent est actif en dissociation de O<sub>2</sub> [12] : le mécanisme séquentiel présenté dans la littérature conduisant à la dissociation du dioxygène sur l'argent est le suivant [13-15] :



L'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'argent nécessite que NO réagisse avec un oxygène activé sur l'argent. Or, Grönbeck *et al.* [16] ont montré que NO est capable de s'adsorber sur des clusters d'argent métallique Ag<sub>n</sub>, en plus de la surface de l'alumine. Deux types de configuration peuvent alors expliquer la formation de NO<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub>. La première configuration implique que NO soit adsorbé sur l'alumine, à l'interface avec une espèce argent ; la seconde serait liée à l'adsorption de NO directement en surface de l'argent.

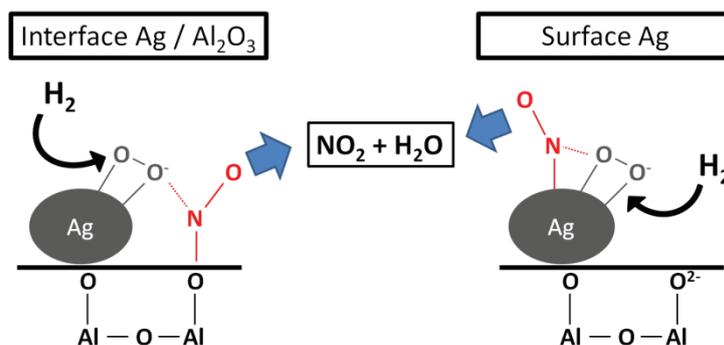


Figure 6 : Emission de NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraînée par l'action de H<sub>2</sub> sur l'argent : adsorption de NO à l'interface entre l'argent et l'alumine, adsorption de NO en surface de l'argent.

En suivant ces configurations, la réaction de NO avec un oxygène activé sur l'argent peut être effectuée soit à l'interface entre l'alumine et Ag, soit directement en surface de l'argent. Ensuite, l'hydrogène n'ayant d'action qu'en présence d'argent, celui-ci doit réduire localement Ag (l'argent est actif en adsorption et dissociation de H<sub>2</sub> [17, 18]) et entraîner la désorption de NO<sub>2</sub> (et H<sub>2</sub>O). Il est possible que les ions superoxydes (ou peroxydes) soient impliqués (*cf.* Figure 6), puisque la réduction par l'hydrogène d'une espèce NO lié à une espèce dissociée -O<sup>-</sup> (Ag - O - NO - alumine) conduirait à la formation de NO et H<sub>2</sub>O. Cette conclusion est appuyée par la littérature : Shimizu *et al.* [12] ont montré que la présence de H<sub>2</sub> (mélange O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) conduit à augmenter la formation d'espèces superoxydes sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plus précisément, H<sub>2</sub> favorise la formation de clusters d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> (par agrégation d'espèces ioniques Ag<sup>+</sup> dispersées sur l'alumine) [12, 19], qui favorisent la stabilisation de O<sub>2</sub>

sous forme de l'ion superoxyde [15]. Ensuite, il est possible que la formation importante de NO<sub>2</sub> observée à 550°C ( $R_{\text{NO}_2} = 60\%$ ) soit due à une synergie entre l'activation de l'oxygène sur l'argent et l'alumine en parallèle, en présence de réducteur.

Cette étude montre donc que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> peut être effectuée soit en surface de l'argent, soit à l'interface argent / alumine. Il est possible que les espèces argent réactives en oxydation de NO soit des clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>. NO réagirait avec l'oxygène activé sur l'argent sous forme d'espèce superoxyde.

#### IV.1.3.3. Formation d'azote et influence de l'eau

En outre, la Figure 4 montre que la réaction NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> conduit à la formation d'azote entre 150°C et 450°C (en présence d'argent). Cette formation est toutefois très faible, et il est possible qu'elle soit due à un mécanisme de dissociation de NO sur Ag<sup>0</sup> [20].

Finalement, l'effet de l'eau a été étudié sur cette réaction (mélange NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Cette dernière inhibe la formation d'azote, mais augmente l'émission de NO<sub>2</sub> entre 150°C et 450°C ( $R_{\text{NO}_2 \text{ max.}} = 20\%$ ). Il semble peu probable que l'eau puisse, au même titre que H<sub>2</sub>, réduire l'argent en une espèce active en oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (1<sup>ère</sup> hypothèse). Il semble plus probable que l'eau favorise la désorption des nitrates formés sur l'argent, ce qui supporte la seconde hypothèse proposée.

En conclusion, cette étude montre que NO n'est pas converti en phase gaz avec le mélange réactionnel complet (sans hydrocarbures). Par contre, NO est oxydé en NO<sub>2</sub> sur l'alumine à 550°C, due à la capacité de l'alumine à dissocier O<sub>2</sub> à cette température. Finalement, la présence d'argent conduit à former NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> dès 150°C, mais uniquement lors de l'ajout de H<sub>2</sub>. L'hydrogène peut dans un premier temps réduire localement l'argent, le rendant actif en oxydation de NO en NO<sub>2</sub>. Il est également proposé que NO puisse se lier avec des espèces superoxydes -O<sub>2</sub><sup>-</sup> adsorbées sur l'argent, et qu'un réducteur (tel que H<sub>2</sub>) soit nécessaire pour réduire localement l'argent, et conduire à l'émission de NO<sub>2</sub> (et H<sub>2</sub>O). Cette deuxième hypothèse est supportée par le fait que la présence d'eau améliore également la formation de NO<sub>2</sub> ; or, l'eau ne peut pas réduire l'argent directement, mais peut agir sur la stabilité des nitrates adsorbés. La formation d'azote a été attribuée à la dissociation de NO sur Ag<sup>0</sup>. Il est toutefois important de noter que la formation de NO<sub>2</sub> est faible avant 450°C ( $R_{\text{NO}_2} < 16\%$ ), et que le rendement en azote ne dépasse pas 5% de rendement.

## IV.2. SCR des NO<sub>x</sub> par CO

CO n'est pas actif en SCR des NO<sub>x</sub> en phase gaz, ainsi qu'en présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il ne conduit donc pas à la formation d'azote. Il est par contre oxydé en CO<sub>2</sub>, uniquement en présence d'argent et à 550°C (mélange CO + O<sub>2</sub>). L'argent est donc actif en oxydation de CO, mais uniquement à 550°C.

Ceci illustre de nouveau le rôle de l'argent dans les réactions d'oxydations, comme observé pour la réaction d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> dans la partie §IV.1.3 précédente.

## IV.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde

### IV.3.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en phase gaz

La réaction de l'acétaldéhyde en phase gaz a été étudiée avec différents composants du mélange réactionnel présentés dans le Tableau 2, entre 150°C et 550°C. Ce mélange est similaire à celui utilisé en EtOH-SCR dans le chapitre III précédent, à la différence près que les 1200 ppm d'éthanol sont remplacés par de l'acétaldéhyde.

Tableau 2 : Composition du mélange réactionnel complet utilisé en CH<sub>3</sub>CHO-SCR \*.

<b>Composés</b>	CH <sub>3</sub> CHO	NO	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
<b>Concentration</b>	1200 ppm	400 ppm	500 ppm	167 ppm	8 %	10 %	10 %	Complément

\* Débit total = 200 mL/min.

Les conclusions générales suivantes ont été tirées :

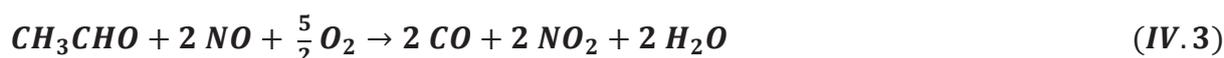
- L'acétaldéhyde ne se décompose pas en phase gaz (réaction acétaldéhyde seul) ;
- L'acétaldéhyde ne réagit pas avec NO en phase gaz (réaction acétaldéhyde + NO).

Par contre, l'acétaldéhyde réagit avec O<sub>2</sub> à partir de 550°C, et en présence de NO + O<sub>2</sub> à partir de 350°C. Il est important de rappeler ici que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> n'est pas possible avec le mélange NO + O<sub>2</sub> (*cf.* §IV.1.1) en phase gaz : la présence de l'acétaldéhyde est donc nécessaire pour que la réaction ait lieu. Les réactions de l'acétaldéhyde en phase gaz en fonction du mélange réactionnel sont reportées dans le Tableau 3 pour T = 350°C, Tableau 4 pour T = 450°C et Tableau 5 pour T = 550°C.

Tableau 3 : Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 350°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 350°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)				
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	44	22	44	0	36	8	0
NO + O <sub>2</sub>	44	22	44	0	36	8	0
NO	-	0	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	0	0	0
-(décomp.)	-	0	-	-	0	0	0

A 350°C, l'acétaldéhyde réagit avec NO + O<sub>2</sub> pour former NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O et CO ; les conversions sont toutefois faibles. Les réactions suivantes sont proposées :



Il est important de souligner que ces réactions sont déduites des stœchiométries observées en test.

 Tableau 4 : Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 450°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 450°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)				
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	194	106	158	18	84	92	36
NO + O <sub>2</sub>	194	106	158	18	84	92	36
NO	-	0	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	0	0	0
-(décomp.)	-	0	-	-	0	0	0

Les résultats obtenus à 450°C montrent que les réactions (IV.2) et (IV.3) menant à la formation de NO<sub>2</sub> et CO ou CH<sub>2</sub>O à 350°C sont observées. De plus, deux nouveaux produits sont formés : N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. La réaction (IV.4) est proposée afin de compléter le bilan réactionnel :

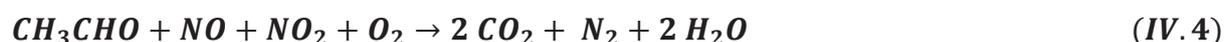


Tableau 5 : Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 550°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 550°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)					
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	318	756	210	54	16	280	1108	108
NO + O <sub>2</sub>	318	756	210	54	16	280	1108	108
NO	-	0	-	-	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	125	-	-	0	86	164	0
- (décomp.)	-	0	-	-	0	0	0	0

Si l'oxydation de l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO + O<sub>2</sub>) n'est pas observée à 350°C et 450°C, le Tableau 5 montre que la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde devient en revanche possible à 550°C. Ce dernier est oxydé en CO principalement, ainsi qu'en formaldéhyde. Les réactions suivantes sont proposées :



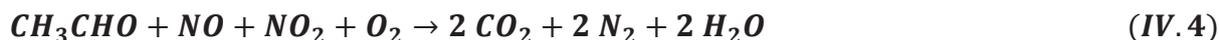
Le Tableau 5 montre de plus une réactivité différente de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> à 550°C (par rapport à sa réactivité à 350°C et 450°C), puisqu'il peut être oxydé par O<sub>2</sub> directement à cette température. Il est donc difficile de distinguer les produits provenant de l'oxydation directe de l'acétaldéhyde de ceux formés par réaction avec NO + O<sub>2</sub>. Le schéma réactionnel suivant est toutefois proposé : en présence de NO + O<sub>2</sub>, les produits observés à plus basse température (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>) sont de nouveau formés, ainsi qu'un nouveau composé : le méthanol. La formation de CO est toutefois très importante (1108 ppm) et ne peut pas être totalement expliquée par les réactions (IV.3) (NO + O<sub>2</sub>) ou (IV.5) (oxydation directe). La présence de NO<sub>x</sub> améliore toutefois significativement la formation de CO, ce qui montre que ces derniers favorisent la réaction. La réaction suivante est alors proposée.



La formation de NO<sub>2</sub> serait alors totalement due à la réaction (IV.2) :



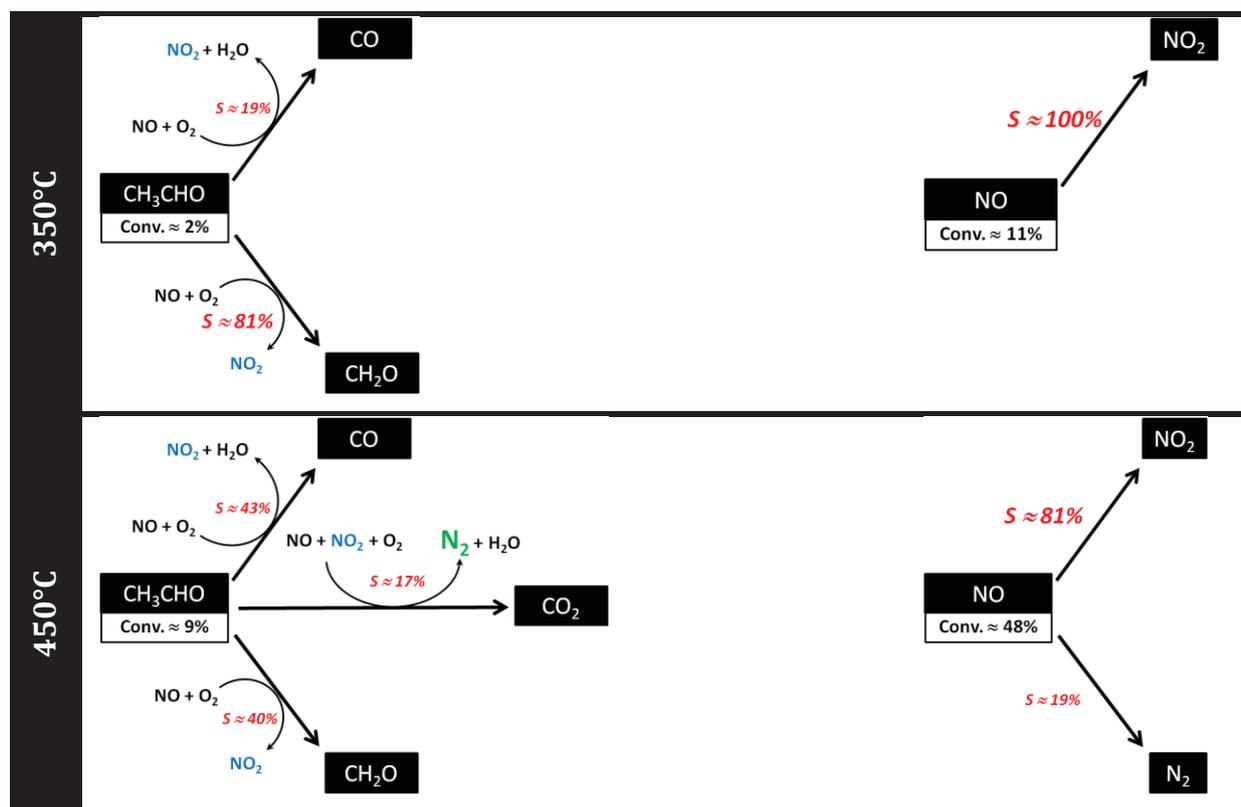
La formation d'azote serait due à la réaction (IV.4) :



Finalement, le méthanol doit être produit par réaction de l'acétaldéhyde avec NO<sub>2</sub> ; ce dernier est en effet largement présent à 550°C, et le méthanol n'est pas observé aux températures plus basses (350 et 450°C). Il est peu probable que l'acétaldéhyde soit décomposé en deux molécules de méthanol ; la formation de CO en parallèle semble plus vraisemblable : cette réaction est de plus favorisée d'un point de vue thermodynamique. La thermodynamique montre de plus que l'acétaldéhyde ne réagit pas en présence de NO<sub>2</sub> seul, mais que la présence de O<sub>2</sub> est nécessaire. La réaction suivante est alors proposée :



Une étude détaillant l'obtention des réactions proposées ci-dessus est consultable en Annexe 1.1. La Figure 7 résume les réactions proposées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde entre 350°C et 550°C :



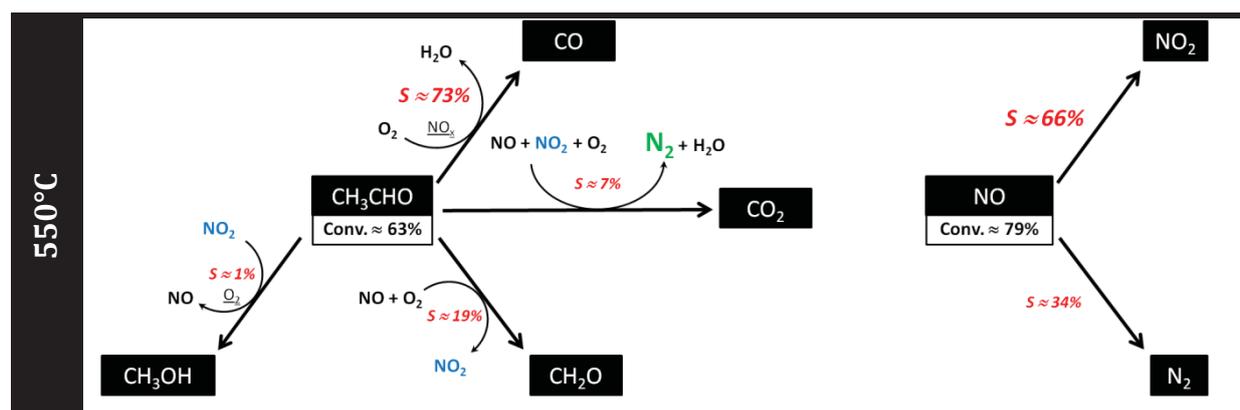


Figure 7 : Réactions observées en réduction des NO<sub>x</sub> par CH<sub>3</sub>CHO en phase gaz.

En conclusion, en phase gaz, la réduction des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde (formation d'azote) est active à partir de 450°C. La conversion de l'acétaldéhyde est faible à 350°C et 450°C (respectivement 2% et 9%), mais devient significative à 550°C (63% de conversion). A cette température, l'acétaldéhyde est préférentiellement oxydé en CO (73% de sélectivité). En parallèle, la conversion de NO débute à 350°C et augmente significativement avec la température, pour atteindre 79% de conversion à 550°C. Il est important de noter ici que, comparé à la réaction d'oxydation de NO en phase gaz qui n'est pas active (*cf.* §IV.1.1), la présence de l'acétaldéhyde permet d'oxyder significativement NO en NO<sub>2</sub> dès 350°C. Le rendement en NO<sub>2</sub> atteint ainsi 53% à 550°C, pour 66% de sélectivité. NO est également transformé en N<sub>2</sub> dès 450°C, et la sélectivité en formation d'azote augmente à 550°C.

#### IV.3.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'alumine

Les réactions de décomposition et d'oxydation de l'acétaldéhyde ont ensuite été étudiées en présence d'alumine. Les conclusions principales de ces études sont les suivantes :

1. La décomposition de l'acétaldéhyde (réaction CH<sub>3</sub>CHO seul) est active à 300°C sur l'alumine et augmente avec la température pour être totale à 550°C. Cette réaction n'ayant pas lieu en phase gaz, la réaction est entièrement liée aux sites actifs de l'alumine. CH<sub>3</sub>CHO est majoritairement transformé en CO<sub>2</sub> (CO est émis faiblement à 550°C, R<sub>CO</sub> = 7%).
2. L'ajout d'oxygène (réaction CH<sub>3</sub>CHO + O<sub>2</sub>) ne modifie pas significativement la conversion de l'acétaldéhyde liée à sa décomposition. Par contre la sélectivité en produits de transformation change : la formation de CO augmente au détriment de celle de CO<sub>2</sub> entre 350°C et 550°C.

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine est étudiée dans la partie suivante.

### IV.3.2.1. Réaction de l'acétaldéhyde avec NO, influence de la présence de NO<sub>2</sub>

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine a été étudiée Figure 8, et comparée avec la même réaction observée en phase gaz (courbes en pointillées sur la figure : résultats présentés dans les Tableaux 3, 4 et 5).

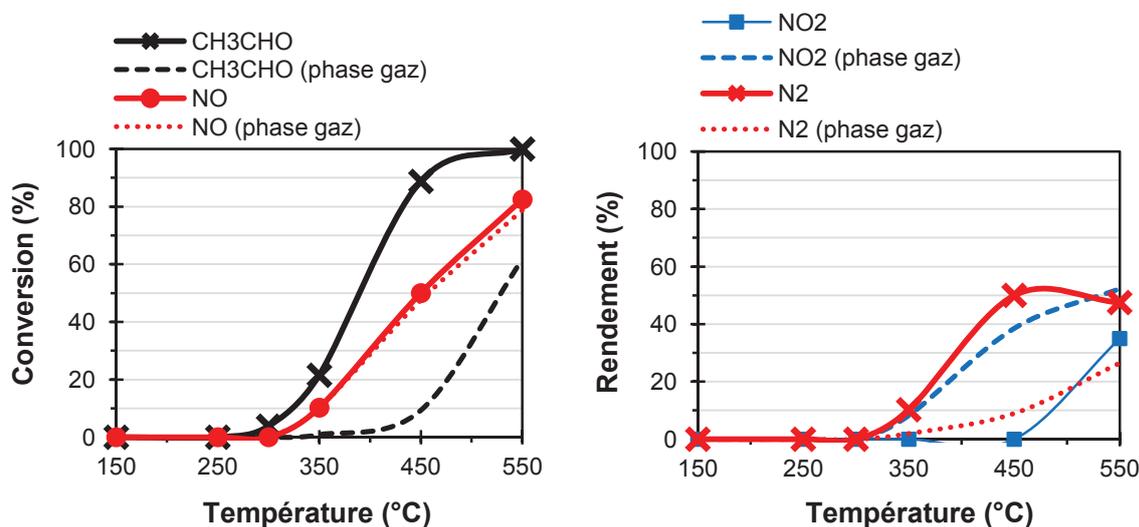


Figure 8 : Comparaison de la réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en phase gaz et en présence d'alumine. Mélange réactionnel : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

Les résultats montrent que la conversion de l'acétaldéhyde augmente fortement en présence d'alumine par rapport à la réaction en phase gaz ; par contre la conversion de NO est identique, ce qui est inattendu. En fait, il a été observé que l'ajout de NO ne modifie pas la conversion de l'acétaldéhyde liée à son oxydation (O<sub>2</sub> seul) sur l'alumine.

La Figure 9 compare la réaction de l'acétaldéhyde en présence de O<sub>2</sub> (courbe en pointillée sur la figure, réaction d'oxydation) ou bien de NO + O<sub>2</sub>, et montre que la conversion de l'acétaldéhyde est similaire dans les deux cas. Ce résultat montre que NO ne réagit pas directement avec l'acétaldéhyde sur l'alumine. La conversion de NO est donc entièrement due à la réaction en phase gaz.

Par contre, la Figure 8 montre que le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz en amont du lit catalytique est consommé sur l'alumine (totalement à 350°C et 450°C, partiellement à 550°C), et transformé en azote. Il est alors proposé que l'acétaldéhyde puisse réagir sur l'alumine avec le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz (mais pas NO), pour conduire à la formation d'azote.

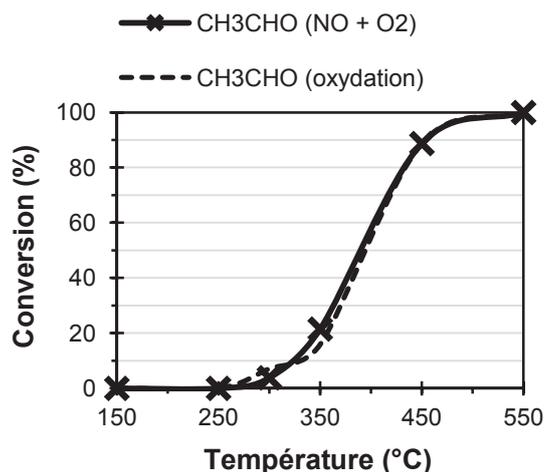


Figure 9 : Influence de l'ajout de NO sur la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde sur l'alumine.

Ensuite, la Figure 10 compare les formations de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> lors de la réaction de l'acétaldéhyde avec O<sub>2</sub> (courbes en pointillées) ou NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine. Les résultats montrent que par rapport à la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde, la présence de NO (et donc de NO<sub>2</sub>) augmente l'émission de CO. Ceci semble indiquer que la réaction de NO<sub>2</sub> avec l'acétaldéhyde conduit à la formation de CO.

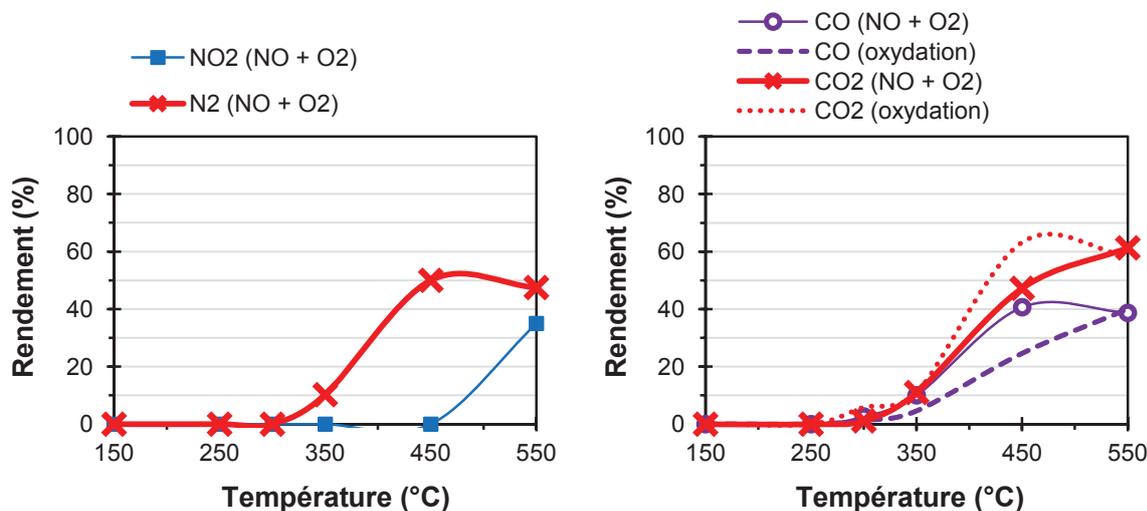
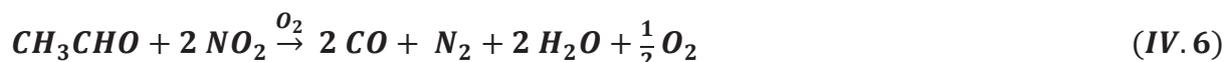


Figure 10 : Influence de l'ajout de NO sur les produits carbonés formés au cours de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde sur l'alumine.

La réaction générale suivante est alors proposée :



Ensuite, l'influence de l'eau sur la réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence de

l'alumine a été étudiée. Cette dernière inhibe partiellement la réaction de l'acétaldéhyde avec NO conduisant à la formation d'azote. Or il a été montré Figure 3 que l'eau inhibe en partie l'adsorption de NO sur les sites de l'alumine (et donc de NO<sub>2</sub> également, puisque ces deux espèces s'adsorbent sur les mêmes sites Al<sup>3+</sup> et -O<sup>2-</sup>) : ceci indique que la formation de N<sub>2</sub> implique NO<sub>2</sub> sous une forme adsorbée, *i.e.* sous forme de nitrates. L'acétaldéhyde doit donc réagir avec des nitrates sur l'alumine pour former N<sub>2</sub>.

Cette étude montre donc que l'acétaldéhyde réagit uniquement avec NO<sub>2</sub> (et pas avec NO) en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote et CO.

#### IV.3.2.2. Réaction de l'acétaldéhyde avec les nitrates de surface

Dans la littérature [2, 5, 8] il a été montré que l'adsorption de NO (en présence de O<sub>2</sub>) sur l'alumine conduit à la formation de nitrites pontés et linéaires (*cf.* Figure 2). Or il a été montré que l'acétaldéhyde ne réagit pas avec NO en surface de l'alumine, ce qui implique qu'il ne réagit pas avec ces deux espèces nitrites.

Par contre, l'acétaldéhyde réagit sur l'alumine avec le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz en amont du lit catalytique (*cf.* Figure 8). L'adsorption de NO<sub>2</sub> sur l'alumine conduit à la formation en surface d'espèces nitrates monodentés, bidentés ou pontés (*cf.* Figure 5). Ceci implique que l'acétaldéhyde doit réagir avec au moins une de ces trois espèces nitrates. Des études [3, 8, 9] ont montré que les nitrates pontés et bidentés sont stables (sous flux d'hélium) jusqu'à environ 350°C, alors que les nitrates monodentés sont stables jusqu'à environ 550°C. La réaction entre NO<sub>2</sub> et l'acétaldéhyde étant observée à 450°C et 550°C, il est proposé que les nitrates monodentés soient les espèces actives en CH<sub>3</sub>CHO-SCR, en accord avec les conclusions de Kameoka *et al.* [8] et Zhang *et al.* [9]. Le schéma suivant est alors proposé, en considérant que l'acétaldéhyde est adsorbé sous forme d'acétates sur les sites hydroxydes de l'alumine [21].

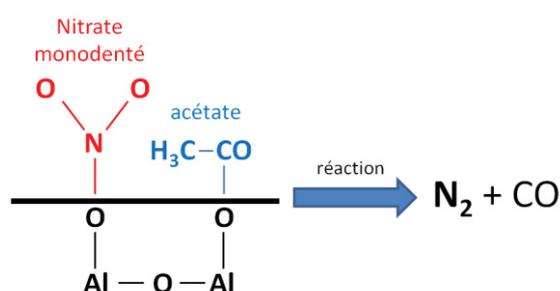


Figure 11 : Importance des nitrates monodentés pour la formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur l'alumine.

En conclusion, l'acétaldéhyde réagit uniquement avec des nitrates monodentés en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote et  $\text{CO}$ .

#### IV.3.2.3. Limitation de la réaction entre $\text{NO}_2$ et $\text{CH}_3\text{CHO}$ à $550^\circ\text{C}$

La réaction entre les acétates et les nitrates monodentés décrite sur la Figure 11 consomme totalement le  $\text{NO}_2$  formé en phase gaz à  $350^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  (cf. Figure 8). Par contre, cette réaction est beaucoup moins active à  $550^\circ\text{C}$  : une partie seulement du  $\text{NO}_2$  est converti en azote. Trois facteurs peuvent expliquer cette désactivation de la réaction :

1. Adsorption faible de l'acétaldéhyde sur l'alumine ;
2. Adsorption faible des nitrates sur l'alumine ;
3. Réaction entre les acétates et les nitrates monodentés désactivées à  $550^\circ\text{C}$ .

Concernant le deuxième facteur, Kameoka *et al.* [8] ont observé la présence de nitrates monodentés sur l'alumine jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  environ : il est possible que la stabilité de ces nitrates en surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit toutefois faible à cette température, mais il est difficile de se prononcer à ce stade de l'étude.

Ensuite, il a été vérifié que la réaction de l'acétaldéhyde avec  $\text{NO}_2$  (en présence de  $\text{O}_2$ ) conduisant à la formation d'azote n'est pas limitée par la thermodynamique. Il semble donc plus probable que la diminution de la formation d'azote observée à  $550^\circ\text{C}$  soit due à une adsorption faible de l'acétaldéhyde sur l'alumine. Afin de vérifier cette hypothèse, des clichés de l'alumine ont été pris au cours de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO} + \text{O}_2$ .

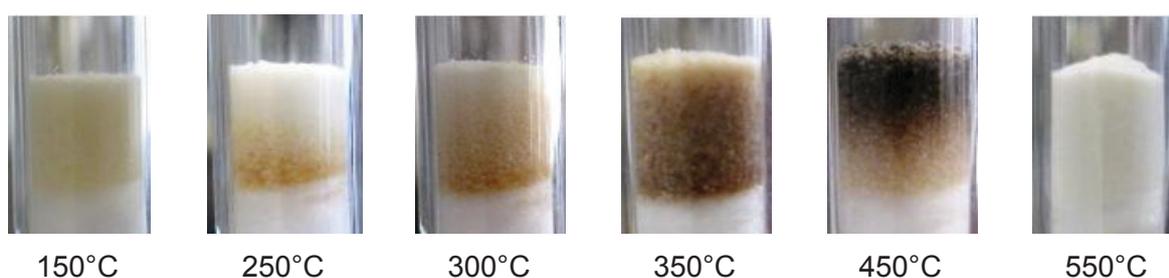


Figure 12 : Clichés de l'alumine pris au cours de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO} + \text{O}_2$ , en fonction de la température.

Ces clichés montrent que des espèces s'adsorbent en surface de l'alumine. Ces espèces sont liées à l'acétaldéhyde, car il a été observé que l'alumine conserve une couleur blanche au cours de la même réaction effectuée avec un autre réducteur ( $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2$ ) ; de plus, les mêmes clichés ont été obtenus au cours de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde, ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'espèces mixtes C-N (isocyanates par exemple), mais

vraisemblablement d'espèces acétates de surface.

La courbe de conversion de l'acétaldéhyde en présence d'alumine présentée Figure 9 indique que ces acétates ne sont pas réactifs avant 300°C. Ces résultats sont confirmés dans la littérature par Yeom *et al.* [22], qui ont montré que ces acétates ne réagissent pas avant 320°C sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Leur réaction est modérée à 300°C (Conv. (CH<sub>3</sub>CHO) = 4%) et 350°C (Conv. (CH<sub>3</sub>CHO) = 22%), mais devient significative à 450°C (Conv. (CH<sub>3</sub>CHO) = 89%). Ceci peut expliquer le dégradé de couleur observé sur le cliché de l'alumine à 450°C, qui montre que les acétates de surface (couleur noir) sont convertis en tête du lit catalytique. Ensuite, l'alumine conserve une couleur blanche à 550°C ; en parallèle, la conversion de l'acétaldéhyde est totale. Ceci indique que les espèces acétates réagissent en surface de l'alumine, mais ne s'accumulent pas. Il est possible que ces espèces ne soient pas stables en surface de l'alumine à cette température, ce qui limiterait leur réaction avec les nitrates conduisant à la formation d'azote. Ceci expliquerait la baisse de rendement en azote observée sur l'alumine à 550°C (*cf.* Figure 8).

Cette étude montre donc que la réaction entre les acétates et les nitrates monodentés à 550°C sur l'alumine est limitée par une stabilité faible des acétates en surface du support. Il est par contre difficile de se prononcer sur la stabilité des nitrates à ce stade de l'étude.

#### IV.3.2.4. Mécanisme de formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Finalement, il est important de noter ici que la réaction des nitrates monodentés avec les acétates sur l'alumine ne conduit pas à la formation d'ammoniac (uniquement N<sub>2</sub>), même en présence d'eau, en accord avec la littérature [2, 22-24]. Or, les espèces isocyanates -NCO, qui sont des intermédiaires conduisant à la formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*cf.* chapitre I, Figure 15), sont facilement hydrolysées en ammoniac en présence d'eau [2, 25] ; il a de plus été vérifié que l'alumine n'est pas active en NH<sub>3</sub>-SCR entre 150°C et 550°C (400 ppm NH<sub>3</sub> + 400 ppm NO + 8% O<sub>2</sub>) sur l'alumine seule (confirmé par la littérature [26, 27]). Cela implique que l'ammoniac émis ne peut pas être converti sur l'alumine, et indique que si des espèces -NCO étaient formées sur l'alumine, une partie de ces dernières seraient transformées en ammoniac en présence de 10% d'eau, et cet ammoniac serait donc observé. Or sur l'ensemble des supports alumines et alumines modifiés actifs en EtOH-SCR (qui conduisent à la formation d'acétaldéhyde dès 150°C) testés au cours de cette étude, aucun n'a conduit à la formation d'ammoniac, contrairement aux catalyseurs correspondants imprégnés

avec de l'argent.

Il est donc proposé que la formation d'azote par réaction entre les nitrates monodentés et les acétates sur **les sites de l'alumine seule** ne passe pas par la formation d'espèces -NCO, et donc suive un autre schéma réactionnel que celui proposé sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cette conclusion est supportée par l'étude de Bion *et al* [28], qui n'a pas observé la formation de -NCO par FTIR au cours de la réaction EtOH (1000 ppm) + NO (500 ppm) + O<sub>2</sub> (10%) sur l'alumine seule, alors que de l'azote est émis. De même, Meunier *et al.* [2] n'ont également pas observé par FTIR la formation de -NCO au cours de la réaction propène (500 ppm) + NO (500 ppm) + O<sub>2</sub> (2,5%) sur l'alumine seule, lorsque N<sub>2</sub> est émis. Ces remarques sont intégrées dans l'étude présente de l'acétaldéhyde, car les adsorptions respectives de l'éthanol et du propène en surface de l'alumine conduisent à la formation d'espèces acétates au même titre que l'acétaldéhyde, qui sont dans ces deux cas également les espèces réactives avec les NO<sub>x</sub> conduisant à la formation d'azote.

### IV.3.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'influence de l'argent sur la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ensuite été étudiée. Dans un premier temps toutefois, l'influence de l'argent sur les réactions de décomposition et d'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été observée. Les conclusions principales de ces deux études sont les suivantes :

1. L'argent améliore la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde (réaction CH<sub>3</sub>CHO seul) en CO<sub>2</sub> à 450°C (de 75% de conversion sur l'alumine à 100% de conversion sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;
2. L'argent améliore également l'oxydation de l'acétaldéhyde en CO<sub>2</sub>, déjà observée sur l'alumine seule (réaction CH<sub>3</sub>CHO + O<sub>2</sub>). Il ne modifie par contre pas l'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO en CO obtenue sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sauf à 550°C : il est probable qu'à cette température l'argent soit actif en oxydation de CO (en CO<sub>2</sub>).

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présentée dans la partie suivante.

### IV.3.3.1. Formation de nitrates monodentés sur l'alumine en présence d'argent

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée Figure 13, et comparée avec la même réaction observée sur l'alumine seule (courbes en pointillées sur la figure).

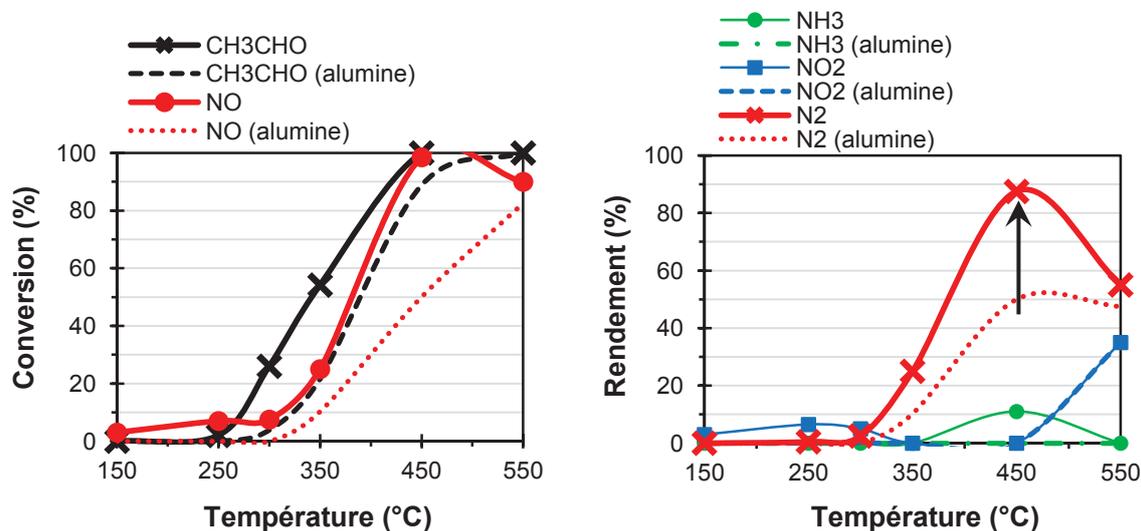


Figure 13 : Réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de l'alumine. Mélange réactionnel : 1200 ppm CH<sub>3</sub>CHO, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

Les résultats montrent que l'argent améliore la conversion de l'acétaldéhyde à 300°C, 350°C et 450°C. La conversion de NO est augmentée sur toute la gamme de température. NO est majoritairement transformé en azote entre 300°C et 550°C, mais l'émission de NO<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> est également observée.

Par rapport à l'alumine seule, il est important de souligner que la formation d'azote n'est plus limitée par la formation de NO<sub>2</sub> en phase gaz. Le Tableau 6 illustre cette remarque. Ce dernier représente les émissions de NO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> observées en phase gaz, sur l'alumine et sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 450°C.

Tableau 6 : Relation entre les formations de NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CHO-SCR observées en phase gaz, sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Ag/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre parenthèse sont indiqués l'effet de l'alumine et du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la consommation de NO<sub>2</sub>, et la formation de N<sub>2</sub>.

T = 450°C	NO <sub>2</sub> formé (ppm)	N <sub>2</sub> formé (ppm)
Phase gaz	~ 160	~ 20
Alumine	0 (-160)	~ 100 (+160/2 = 80)
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 (-)	~ 176 (+76)

Les résultats montrent que 20 ppm de N<sub>2</sub> et 160 ppm de NO<sub>2</sub> sont formés en phase gaz en

amont de l'alumine. Sur l'alumine, NO<sub>2</sub> n'est pas émis, et 100 ppm d'azote sont détectés (Figure 8). Le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz (160 ppm) peut s'adsorber sur l'alumine sous forme de nitrates monodentés, puis réagir totalement avec des acétates pour conduire à la formation de 80 ppm d'azote, auxquels s'ajoutent 20 ppm d'azote formés précédemment en phase gaz, pour un total de 100 ppm d'azote émis en présence d'alumine (Figure 8). Par contre en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 176 ppm d'azote sont émis (Figure 13), soit 76 ppm de plus que sur l'alumine seule. Ces 76 ppm d'azote proviennent nécessairement de la réaction entre des nitrates monodentés et des acétates, et nécessite donc dans un premier temps la formation de NO<sub>2</sub>. Or, ce NO<sub>2</sub> formé est nécessairement lié à la présence d'argent.

Cette étude indique donc que l'ajout d'argent permet d'augmenter la concentration de nitrates monodentés en surface du catalyseur. Ces nitrates peuvent alors réagir avec l'acétaldéhyde pour conduire à la formation d'azote.

#### IV.3.3.2. Limitation de la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ensuite, sur la Figure 14 est représenté, entre autre, la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule en présence du mélange réactionnel CH<sub>3</sub>CHO + NO + O<sub>2</sub> (courbe en pointillée), ainsi que le rendement en azote observé en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le même mélange réactionnel.

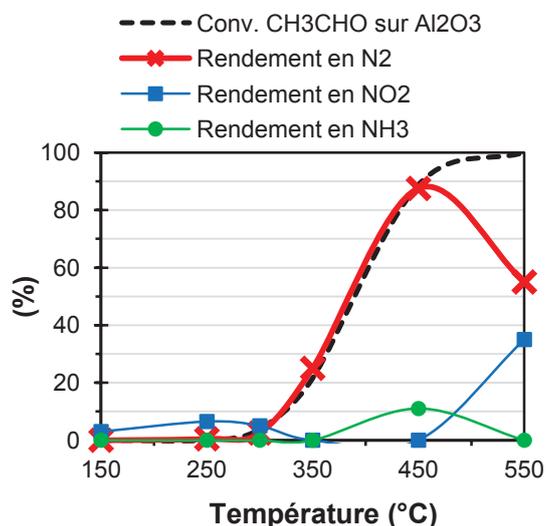


Figure 14 : Relation entre la formation d'azote en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule (en pointillé).

Le fait que le rendement en azote sur le catalyseur métallique soit identique, entre 150°C et 450°C, à la conversion de l'acétaldéhyde observée sur le support seul semble indiquer que cette formation d'azote est limitée par la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule.

NO<sub>2</sub> doit donc réagir avec l'acétaldéhyde pour former de l'azote sur des sites actifs de l'alumine. L'argent, dans ce cas, a un rôle similaire à celui de la phase gaz pour la réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur l'alumine seule, *i.e.* oxyder NO en NO<sub>2</sub> comme montré précédemment (*cf.* §IV.1.3.2). La désorption des nitrates formés sur l'argent sous forme de NO<sub>2</sub> nécessite toutefois la présence d'un réducteur (167 ppm de H<sub>2</sub> dans le cas de la réaction NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; la Figure 13 montre que la présence d'acétaldéhyde (réaction CH<sub>3</sub>CHO + NO + O<sub>2</sub>) permet également la désorption de ces nitrates sous forme de NO<sub>2</sub> (bien que cette émission soit limitée à basse température, R<sub>NO<sub>2</sub></sub> < 10% entre 150°C et 350°C).

Ensuite, la Figure 14 indique que la réaction de NO avec l'acétaldéhyde conduit également à la formation d'ammoniac à haute température sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Or la formation d'ammoniac n'a pas été observée sur l'alumine seule dans les mêmes conditions réactionnelles (*cf.* Figure 8), ainsi que l'émission de NO<sub>2</sub> en dessous de 350°C. Les espèces observées Figure 14 (NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) sont donc dus à la présence de l'argent.

#### IV.3.3.3. Influence de l'eau sur la réaction entre CH<sub>3</sub>CHO et NO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cependant, la réaction a ensuite été étudiée en présence d'eau (CH<sub>3</sub>CHO + NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Les résultats sont présentés Figure 15. Dans ce cas, la formation d'azote ne suit plus la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule (courbe en pointillée). Cette dernière est en effet supérieure à la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule (en présence d'eau) à 300°C et 350°C. En fait par rapport à la réaction en absence d'eau détaillée Figure 13, l'émission de NO<sub>2</sub> augmente à basse température, suivie de celle de N<sub>2</sub>, puis celle de NH<sub>3</sub>.

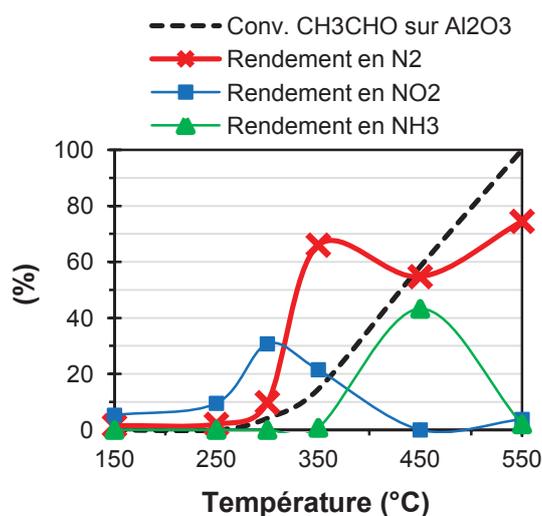


Figure 15 : Influence de l'eau sur la relation entre la formation d'azote en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule.

Cette étude montre donc que la présence d'eau augmente la formation des produits azotés (NO<sub>2</sub>, azote et ammoniac) au cours de la réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir des résultats précédents, deux mécanismes conduisant à la formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR ont été développés.

### IV.3.4. Proposition d'un schéma réactionnel de la CH<sub>3</sub>CHO-SCR

#### IV.3.4.1. Proposition d'un schéma réactionnel de formation d'azote

Premièrement, les remarques suivantes ont été mises en avant au cours de l'étude de la réactivité de CH<sub>3</sub>CHO en SCR des NO<sub>x</sub> sur l'alumine et le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

1. L'acétaldéhyde réagit uniquement avec NO<sub>2</sub> adsorbé sous forme de nitrate monodentés pour conduire à la formation d'azote ;
2. L'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> n'est pas possible sur l'alumine avant 500°C, tandis que l'argent favorise cette réaction dès 150°C (en présence de H<sub>2</sub>) ;
3. Cependant, la désorption des NO<sub>2</sub> formés sur l'argent, et donc leur diffusion en surface du catalyseur n'est possible qu'en présence d'un réducteur (tel que H<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>CHO) ; cette désorption est améliorée en présence de 10% d'eau ;
4. Cette remarque nLa réaction entre les nitrates monodentés et l'acétaldéhyde conduisant à la formation d'azote sur des sites de **l'alumine seule** ne passerait pas par la formation d'espèces isocyanates -NCO, contrairement à la même réaction en présence d'argent : ceci expliquerait pourquoi l'ammoniac n'est pas observé en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur l'alumine seule.

Les hypothèses suivantes sont alors proposées pour expliquer la formation d'azote (et d'ammoniac) en SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**En absence d'eau**, il a été remarqué que la formation d'azote est liée à la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule : la réaction entre les nitrates monodentés et l'acétaldéhyde sur des sites actifs de l'alumine conduit donc à la formation d'azote, par un mécanisme qui ne passe pas par la formation de -NCO. L'argent n'est pas directement impliqué dans la réaction entre les nitrates monodentés et les acétates, mais il permet d'oxyder NO en NO<sub>2</sub> en amont, et donc de former les espèces nitrates monodentés.

En parallèle, sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une émission faible de NH<sub>3</sub> est observée (11% de rendement) en absence d'eau, ce qui implique que des espèces –NCO sont malgré tout formées au cours de cette réaction. Or, ces espèces –NCO sont créées par réaction entre NO<sub>2</sub> et des acétates à l'interface entre l'alumine et un cluster d'argent ; en effet, Bion *et al.* [28] et Thibault-Starzyk *et al.* [29] ont montré que –NCO est formé sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'intermédiaire d'un pont Ag-CN-Al, entre un cluster d'argent et un site acide de Lewis Al<sup>3+</sup>.

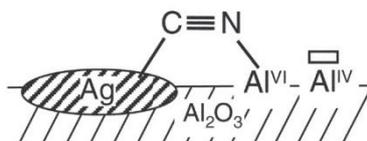


Figure 16 : Pont Ag-CN-Al conduisant à la formation de –NCO [29].

Il est alors proposé que la réaction entre les nitrates monodentés et les acétates conduisant à la formation d'azote puisse être effectuée sur deux environnements différents de la surface du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

1. **Voie 1** : uniquement sur des sites actifs de l'alumine, non liées à une espèce argent : elle conduit alors directement à la formation de N<sub>2</sub> ;
2. **Voie 2** : à l'interface entre des clusters d'argent et l'alumine : elle conduit dans ce cas à la formation d'espèces –NCO dans un premier temps, qui peuvent ensuite réagir avec NO<sub>2</sub> pour former de l'azote, ou bien être hydrolysées en ammoniac.

#### IV.3.4.2. Application du schéma réactionnel aux résultats catalytiques

##### IV.3.4.2.a. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en absence d'eau

La Figure 17 ci-dessous illustre ces deux chemins réactionnels, pour la réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> conduisant à la formation d'azote sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'hypothèse faite est que la formation d'azote effectuée **uniquement sur des sites de l'alumine non liées à une espèce argent** (courbe pleine, Figure 17a) peut au mieux être égale à l'activation de l'acétaldéhyde sur ces mêmes sites (illustrée par la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule, en pointillé sur la Figure 17a). Cette hypothèse est posée en considérant que l'azote formé sur les sites de l'alumine seule provient forcément de la réaction entre NO<sub>2</sub> et l'acétaldéhyde : cette réaction n'est donc pas possible lorsque les sites de l'alumine n'activent pas le réducteur.

Si le rendement en azote observé sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépasse la conversion de l'acétaldéhyde

observée sur l'alumine seule, il est proposé que l'azote en excédent soit formé à **l'interface entre des clusters d'argent et l'alumine**. Cette formation d'azote, présentée Figure 17b, illustre donc la seconde voie du schéma réactionnel proposée ci-dessus. Elle est obtenue en soustrayant de la formation d'azote totale la part provenant de la voie 1. La Figure 17b illustre également la formation de produits azotés (NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) due à la présence d'argent sur l'alumine (ces produits ne sont en effet pas observés sur l'alumine seule dans les mêmes conditions réactionnelles, cf. Figure 8). En fait, la Figure 17b montre que la formation de NO<sub>2</sub> sur l'argent est observée en dessous de 350°C, suivie de celle de l'azote puis de celle de l'ammoniac. Les rendements observés sont toutefois relativement faibles (inférieurs à 10%) et peuvent illustrer le rôle de l'argent dans la formation de NO<sub>2</sub> à basse température (T < 350°C), puis dans la formation d'espèces -NCO à l'interface argent / alumine, qui conduisent à la formation d'azote, mais également d'ammoniac à haute température.

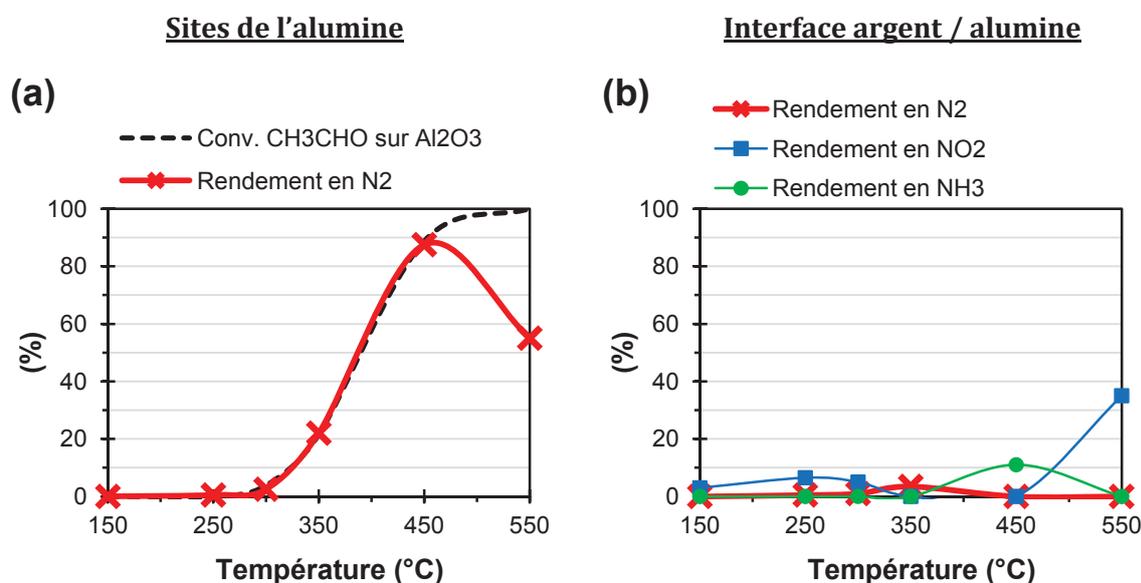


Figure 17 : Formation d'azote en SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde (ainsi que de NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) suivant deux voies distinctes sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mélange réactionnel* : 1200 ppm CH<sub>3</sub>CHO, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

réaction entre les nitrates monodentés et les acétates conduisant à la formation de

En absence d'eau, la Figure 17 montre que la formation d'azote est principalement due à la réaction entre les acétates et les nitrates monodentés sur les sites de l'alumine non liés à une espèce argent (Figure 17a). La même réaction à l'interface argent / alumine (Figure 17b) est par contre peu active (R<sub>N<sub>2</sub></sub> max. = 4% à 350°C). En fait à cette interface, NO est transformé en différents produits en fonction de la température. NO est oxydé en NO<sub>2</sub> à basse température sur l'argent, puis émis, car les nitrates monodentés et les acétates ne réagissent pas avant 320°C sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Lorsque la réaction est possible, -NCO est formé dans un premier

temps, puis réagit avec NO<sub>2</sub> pour former de l'azote. Cependant lorsque l'activité de formation de –NCO devient trop importante et qu'il n'y a plus de NO<sub>2</sub> disponible, ces espèces –NCO sont hydrolysées en ammoniac. En fait la Figure 17b illustre le schéma réactionnel proposé dans le chapitre précédent, qui est rappelé ci-dessous.

(%) = pourcentage de produit converti

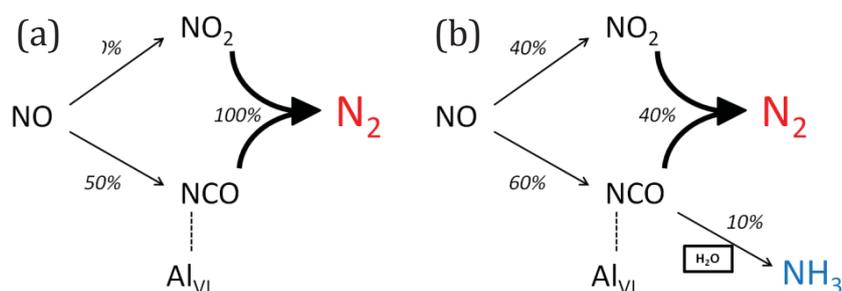


Figure 18 : Schéma de la formation d'azote et d'ammoniac sur les sites acides de Lewis faibles Al<sub>VI</sub>.

#### IV.3.4.2.b. Réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR en présence d'eau

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en **présence d'eau** a ensuite été étudiée en suivant la même démarche que celle effectuée en absence d'eau (*cf.* Figure 17). L'hypothèse de départ de cette étude est que la formation d'azote (en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur les sites actifs de l'alumine seule est forcément limitée par la conversion de l'acétaldéhyde observée sur l'alumine seule. Cette tendance, observée pour la réaction en absence d'eau, est retranscrite ici pour la réaction en présence d'eau.

Les résultats suivants sont alors obtenus : la Figure 19a illustre la formation d'azote liée aux sites de l'alumine (limitée par la conversion de l'acétaldéhyde sur les sites actifs de l'alumine), tandis que la Figure 19b présente la formation de produits azotés liés l'argent : oxydation de NO en NO<sub>2</sub> due à l'argent à basse température, puis formation de –NCO à l'interface argent / alumine, conduisant à la formation d'azote puis d'ammoniac à haute température.

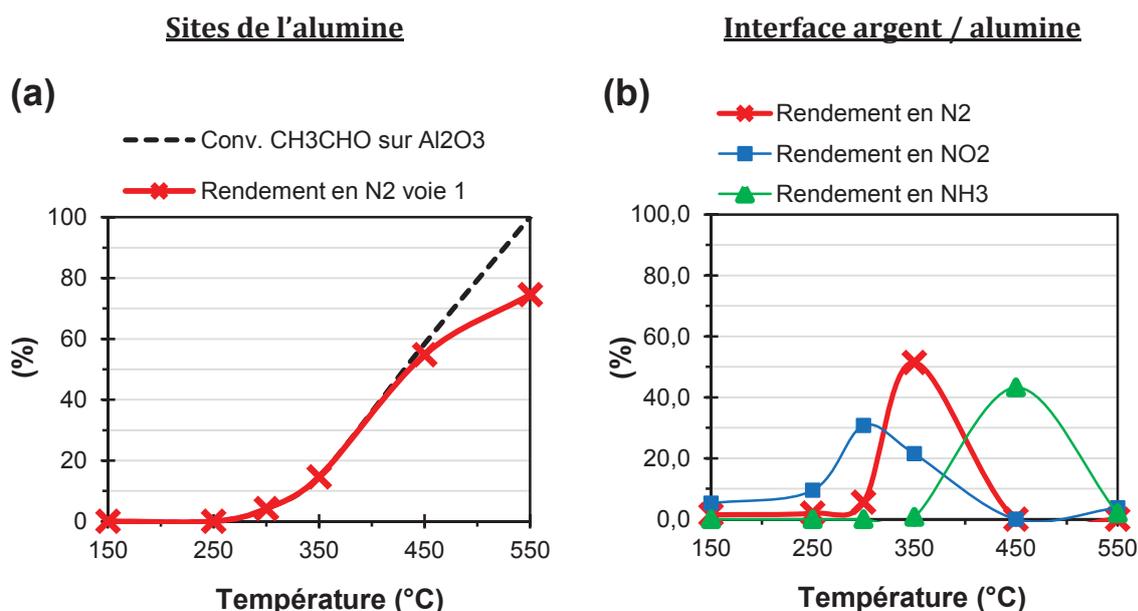


Figure 19 : Influence de l'eau sur les deux voies de formation d'azote (ainsi que de NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En suivant cette démarche, cette étude met en évidence que la formation d'azote liée aux sites de l'alumine (Figure 19a) est plus faible en présence d'eau (par comparaison avec la Figure 17a). Une partie des sites actifs de l'alumine est en effet inhibée par adsorption de H<sub>2</sub>O, ce qui entraîne une diminution de la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule, et donc une diminution de la formation d'azote par réaction sur ces sites. Par contre, l'eau activerait la réaction à l'interface entre l'argent et l'alumine (Figure 19b), par comparaison avec la Figure 17b. Or il a été montré dans la partie IV.1.3.2 que l'eau active la réaction d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'argent : il est alors possible que l'eau active également la réaction de NO<sub>2</sub> avec les acétates à l'interface argent / alumine, conduisant à la formation de -NCO.

#### IV.3.4.3. Conclusions

##### IV.3.4.3.a. Formation d'azote sur les sites de l'alumine seule

En résumé, le mécanisme sur les sites de l'alumine seule implique que NO<sub>2</sub> soit formé sur l'argent (ou bien en phase gaz en amont du lit catalytique) dans un premier temps, puis que NO<sub>2</sub> s'adsorbe sur l'alumine sous forme de nitrates monodentés. Ce nitrate peut ensuite réagir avec les acétates pour conduire à la formation d'azote. Le schéma réactionnel suivant est alors proposé.

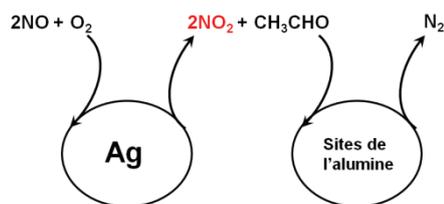


Figure 20 : Schéma du mécanisme de formation d'azote sur les sites actifs de l'alumine en  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -SCR.

Ce schéma est proche de celui proposé par Djéga-Mariadassou [30] pour expliquer la HC-SCR en mélange pauvre.

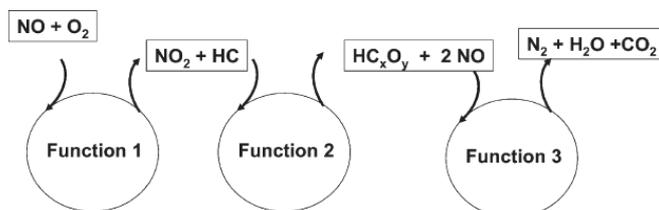


Figure 21 : Schéma du mécanisme trifonctionnel de réduction des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures [30].

Toutefois dans le cas du schéma proposé Figure 21, les fonctions 2 (activation de l'hydrocarbure) et 3 (réaction entre  $\text{NO}$  et l'hydrocarbure activé) sont confondues : l'acétaldéhyde réagit avec les nitrates monodentés sur les sites de l'alumine qui activent l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

#### IV.3.4.3.b. Formation d'azote sur les sites de l'alumine liés à un cluster d'argent

Le deuxième mécanisme implique une réaction entre les nitrates monodentés et les acétates à l'interface argent / alumine, conduisant à la formation d'espèce  $-\text{NCO}$ . Ce mécanisme est supporté par les études de Bion *et al.* [28] et Thibault-Starzyk *et al.* [29], qui ont montré que les espèces isocyanates (responsable de la formation d'azote sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) peuvent être formées par l'intermédiaire d'un pont  $\text{Ag-CN-Al}$ , entre un cluster d'argent et un site acide de Lewis  $\text{Al}^{3+}$ . Les espèces  $-\text{NCO}$  ainsi formées peuvent alors soit réagir avec  $\text{NO}_2$  pour former de l'azote, soit réagir avec l'eau pour former de l'ammoniac. Un mécanisme possible de formation d'azote suivant cette voie est détaillé ci-dessous.

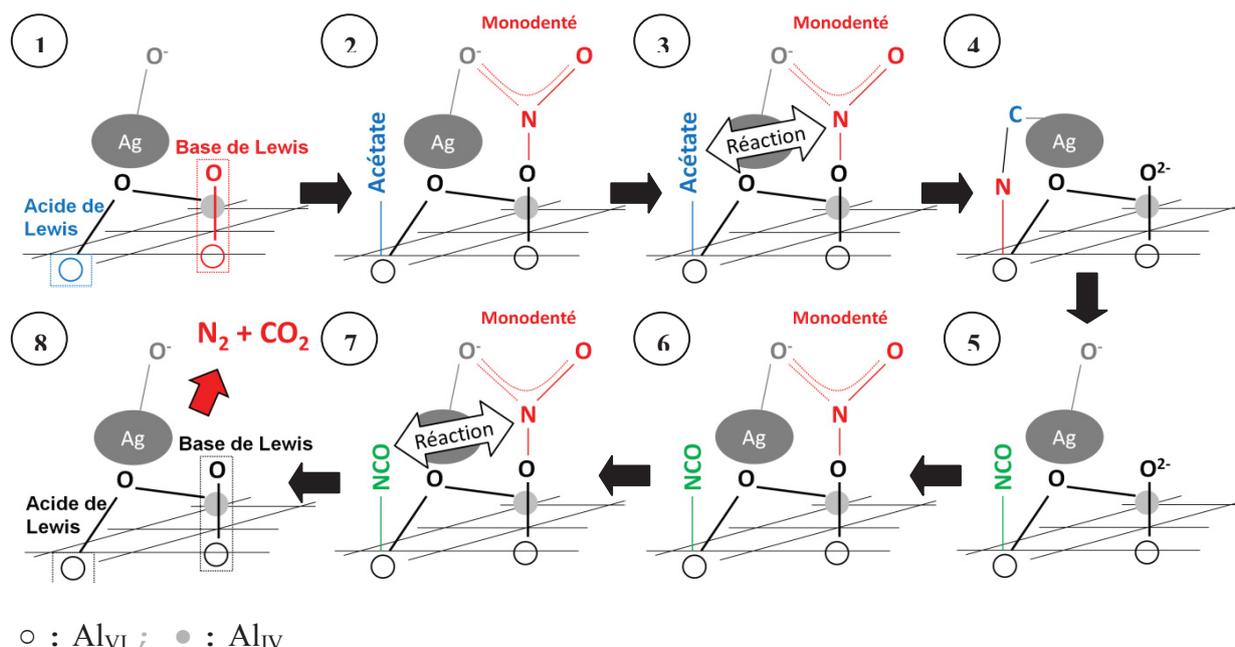


Figure 22 : Formation de –NCO, puis d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur une paire acide-base de Lewis du support alumine liée à un cluster d'argent.

Le plan (111) de l'alumine a été choisi car Lewis *et al.* [31] ont montré que ce plan est préférentiellement exposé dans le cas de l'alumine gamma. Il est proposé que les sites d'adsorption des nitrates monodentés soient des sites oxygènes basiques provenant d'hydroxyles de type I [32], car ces nitrates sont les plus stables thermiquement [8] parmi les trois configurations de –NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, présentés Figure 5. Finalement, le site peut être décrit comme une paire acide-base de Lewis proche d'un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>.

En conclusion, cette étude a montré que la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde est possible en phase gaz, ainsi qu'en présence d'alumine ou du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'acétaldéhyde réagit sous forme d'acétate avec les nitrates monodentés en surface du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour conduire à la formation d'azote. Le rôle principal de l'argent est d'oxyder NO en NO<sub>2</sub>, et ainsi former des nitrates monodentés. Deux mécanismes conduisant à la formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR ont été proposés : ces deux mécanismes sont basés sur la réaction des acétates avec les nitrates monodentés, mais le premier implique des sites de l'alumine et ne passe pas par la formation de –NCO, tandis que le second est effectué à l'interface entre un cluster d'argent et l'alumine, et conduit à la formation de –NCO. Ces espèces isocyanates peuvent être hydrolysées en ammoniac lorsqu'il n'y a plus de NO<sub>2</sub> avec lequel réagir. Finalement, cette étude montre que la SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde est active uniquement à partir de 300°C.

## IV.4. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène

### IV.4.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz

La réaction de l'éthylène en phase gaz avec plusieurs composés (O<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) a été examinée entre 150°C et 550°C. Le mélange réactionnel complet utilisé pour cette étude est présenté Tableau 2 (à la différence près que les 1200 ppm d'acétaldéhyde sont remplacés par 1200 ppm d'éthylène). Les résultats sont présentés Tableau 5, et les conclusions sont les suivantes :

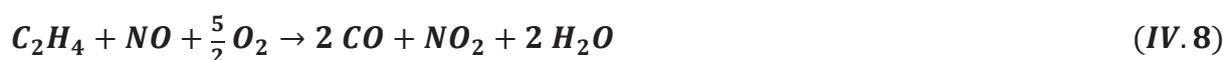
- L'éthylène ne se décompose pas en phase gaz (réaction éthylène seul) ;
- L'éthylène ne réagit pas avec NO en phase gaz (réaction éthylène + NO) ;
- L'éthylène ne s'oxyde pas en phase gaz (réaction éthylène + O<sub>2</sub>).

Par contre, ce dernier réagit avec NO + O<sub>2</sub> à 550°C.

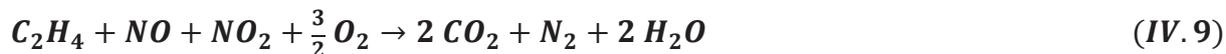
Tableau 7 : Etude réactionnelle de l'éthylène en phase gaz à 550°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm éthylène, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 550°C Réaction de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> avec :	<i>Conversion</i> (ppm)		<i>Formation</i> (ppm)					
	NO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
<b>Mélange complet</b>	397	397	379	9	0	108	668	18
NO + O <sub>2</sub>	397	397	379	9	0	108	668	18
NO	-	0	-	-	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	0	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	0	0	0	0

Comme observé avec l'acétaldéhyde (*cf.* §IV.3.1), l'éthylène est capable d'activer la réaction d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>. Il est important de rappeler ici que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> n'est pas observée en phase gaz. De l'azote est également formé en faible quantité (R<sub>N<sub>2</sub></sub> ≈ 5%), et l'éthylène est transformé en CO, CH<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Les réactions suivantes sont proposées en se basant sur les stœchiométries observées. Il est proposé que l'éthylène réagisse dans un premier temps avec NO pour former NO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O ou CO.



Une partie du NO<sub>2</sub> formé peut alors réagir avec NO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour conduire à la formation de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.



Une étude détaillant l'obtention des réactions proposées ci-dessus est consultable en Annexe 1.2. La Figure 23 résume les réactions proposées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz à 550°C :

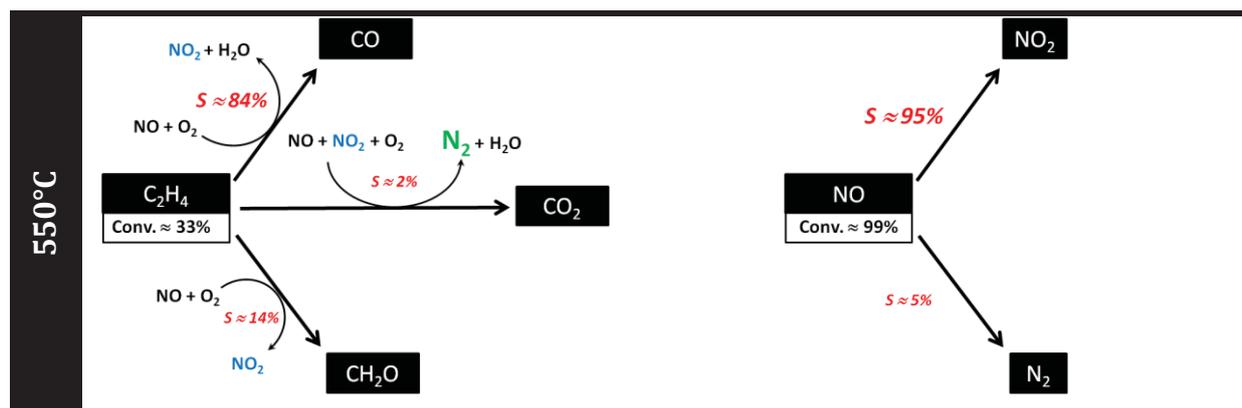


Figure 23 : Réactions proposées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz à 550°C.

En conclusion, la réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène n'est possible qu'à 550°C en phase gaz. A cette température, un tiers de l'éthylène est converti tandis que NO est totalement converti (Conv. (NO) ≈ 99%). C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est majoritairement transformé en CO (S<sub>CO</sub> ≈ 84%) ainsi qu'en CH<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, tandis que NO est très majoritairement transformé en NO<sub>2</sub> (S<sub>NO<sub>2</sub></sub> ≈ 95%), ainsi qu'en azote.

#### IV.4.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence d'alumine

Les réactions de décomposition et d'oxydation de l'éthylène ont été étudiées dans un premier temps en présence d'alumine. Les conclusions importantes de ces études sont les suivantes :

1. L'éthylène ne se décompose pas sur l'alumine seule (réaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> seul). Amenomiya et Cvetanovic [33] ont montré que l'éthylène s'adsorbe sur les groupements -OH acides de surface de l'alumine à température ambiante. L'augmentation de la température jusqu'à 280°C permet sa désorption totale. Les auteurs ont observé la polymérisation de l'éthylène sur l'alumine pour des concentrations en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> plus élevées que 1400 ppm : le coke ainsi formé est complètement éliminé sous forme de n-butadiène à environ 320°C. Dans le cas de la présente étude, la réaction de l'éthylène (1200 ppm) sur l'alumine n'a conduit qu'à la désorption d'éthylène, même à haute

température, sans mise en évidence d'une polymérisation.

2. L'ajout d'oxygène (réaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>) active par contre la conversion de l'éthylène, mais uniquement à 550°C. Ce dernier est converti à 17%, majoritairement en CO (S<sub>CO</sub> ≈ 71%) ainsi qu'en CO<sub>2</sub>. L'ajout de 10% d'eau diminue la conversion de l'éthylène à 7%, mais ne modifie pas les sélectivités de formation de CO et CO<sub>2</sub>.

Ensuite, la réaction de l'éthylène avec NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine a été étudiée, et comparée avec la réaction observée en phase gaz (courbes en pointillées, résultats présentés dans le Tableau 7).

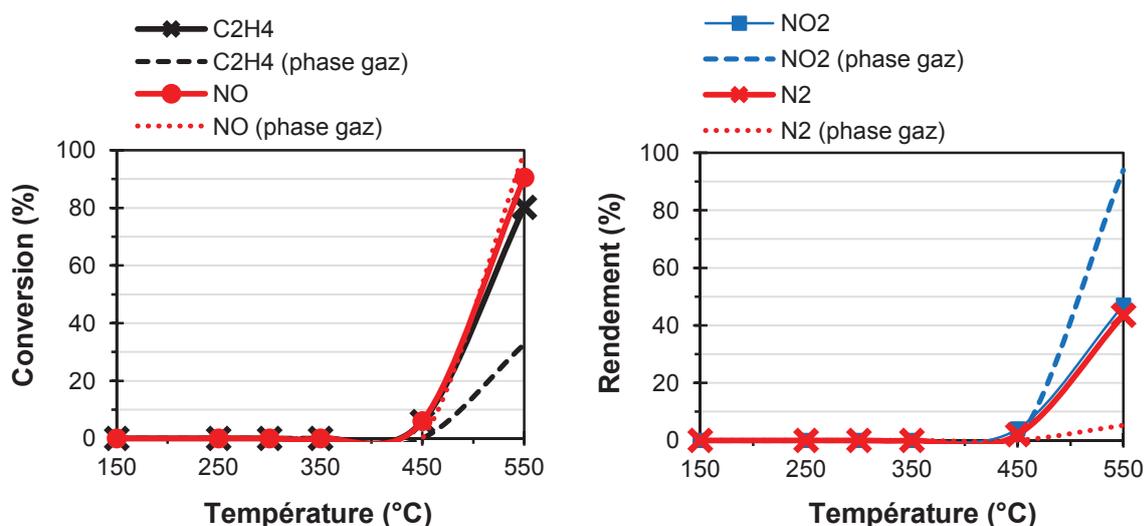


Figure 24 : Comparaison de la réaction de l'éthylène avec NO + O<sub>2</sub> en phase gaz et en présence d'alumine. Mélange réactionnel : 1200 ppm éthylène, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

La Figure 24 montre que la conversion de l'éthylène augmente en présence d'alumine par rapport à la réaction en phase gaz, respectivement de 80% contre 33%, tandis que la conversion de NO n'est pas modifiée. Par contre, le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz est consommé sur l'alumine, et la formation d'azote est observée en parallèle. Le même phénomène a été observé avec l'acétaldéhyde (cf. Figure 8), qui a été expliqué en montrant que l'acétaldéhyde réagit uniquement avec les nitrates monodentés en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote. Le même schéma est alors proposé en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SCR : la formation de NO<sub>2</sub> en phase gaz en amont du catalyseur n'étant active qu'à 550°C par réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub>, la réaction entre NO<sub>2</sub> et l'éthylène sur l'alumine conduisant à la formation d'azote ne peut être effectuée qu'à cette température.

De même, comme observé avec l'acétaldéhyde, le NO<sub>2</sub> formé en phase gaz à 550°C n'est pas totalement converti en azote par réaction avec l'éthylène. Il a été proposé pour l'acétaldéhyde

que la réaction entre les nitrates monodentés et les acétates soit diminuée à 550°C car les acétates ne sont plus stables en surface de l'alumine. Cependant la même tendance étant observé en changeant de réducteur, il est possible que les nitrates soient également peu stables en surface de l'alumine à cette température.

Ensuite, il est difficile de déterminer en quel produit est transformé l'éthylène lors de la réaction entre ces nitrates monodentés et l'éthylène, car l'ajout de NO augmente simultanément la formation de CO et CO<sub>2</sub> par rapport à la réaction d'oxydation de l'éthylène (courbes en pointillées) en présence de l'alumine (Figure 25).

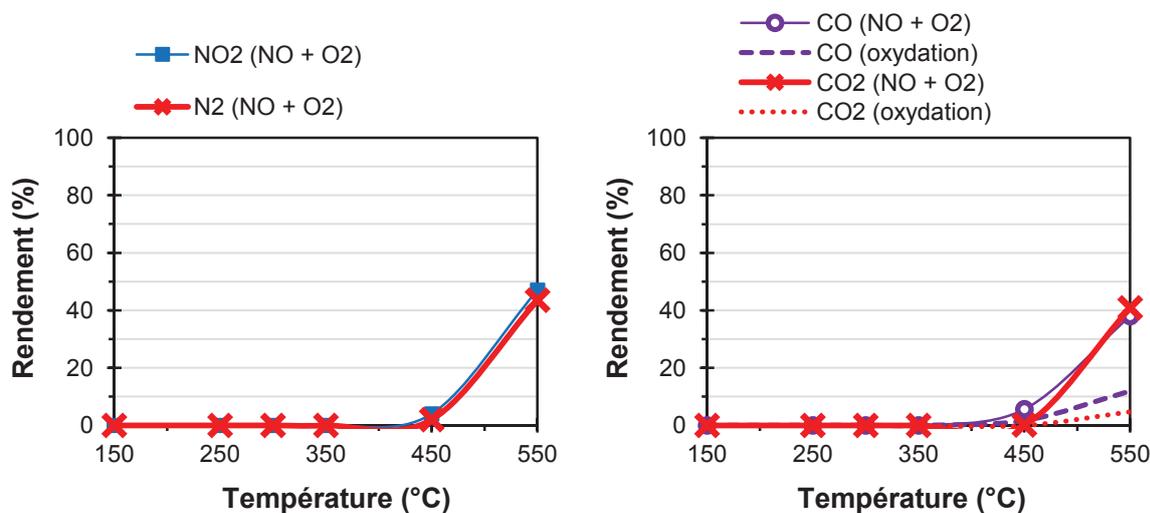


Figure 25 : Influence de l'ajout de NO sur la réaction d'oxydation de l'éthylène sur l'alumine.

En conclusion, la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence d'alumine n'est active qu'à 550°C. Comme observé avec l'acétaldéhyde, l'éthylène réagit avec les nitrates monodentés sur les sites actifs de l'alumine pour conduire à la formation de N<sub>2</sub>.

#### IV.4.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'influence de l'argent sur la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène obtenue sur l'alumine a ensuite été étudiée. Dans un premier temps toutefois, l'influence de l'argent sur les réactions de décomposition et d'oxydation de l'éthylène obtenues sur l'alumine a été observée. Les conclusions principales de ces deux études sont les suivantes :

1. L'argent n'active pas la réaction de décomposition de l'éthylène sur l'alumine (réaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> seul) ;
2. L'argent ne modifie pas l'oxydation de l'éthylène sur l'alumine (réaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>).

Ensuite, la réaction de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été

étudiée, et comparée avec celle observée sur l'alumine seule (en pointillé sur la Figure 26).

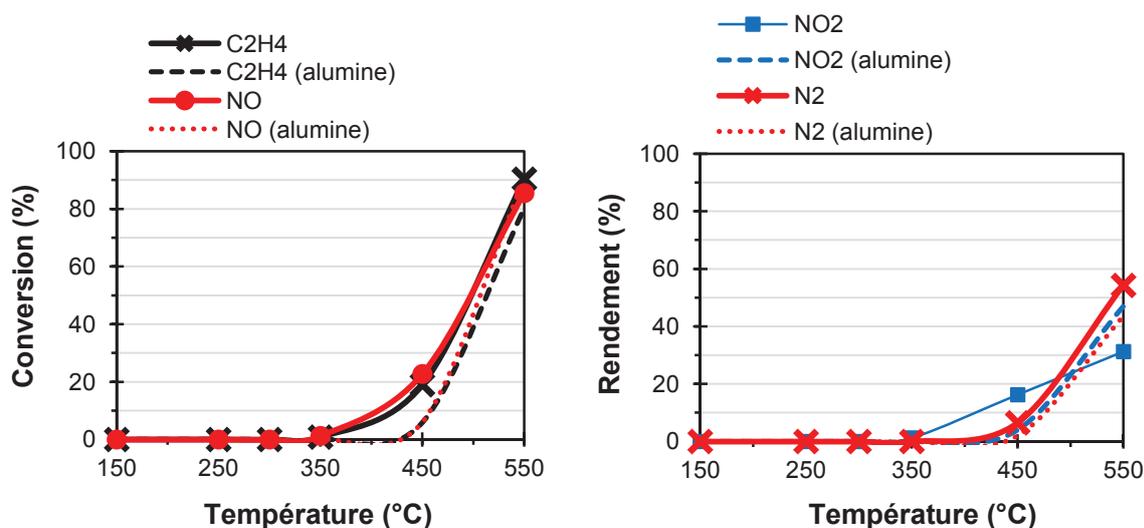


Figure 26 : Réaction de l'éthylène avec NO + O<sub>2</sub> en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de l'alumine. Mélange réactionnel : 1200 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

L'ajout d'argent améliore la conversion de NO et de l'éthylène à 450°C et 550°C par rapport à la réaction sur l'alumine seule. Par contre le rendement en azote n'augmente que très peu à 450°C ; l'argent favorise l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> à cette température. En fait, la Figure 27 montre que comme observé avec l'acétaldéhyde, la formation d'azote en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène est limitée par la conversion de l'éthylène sur l'alumine seule (courbe en pointillé).

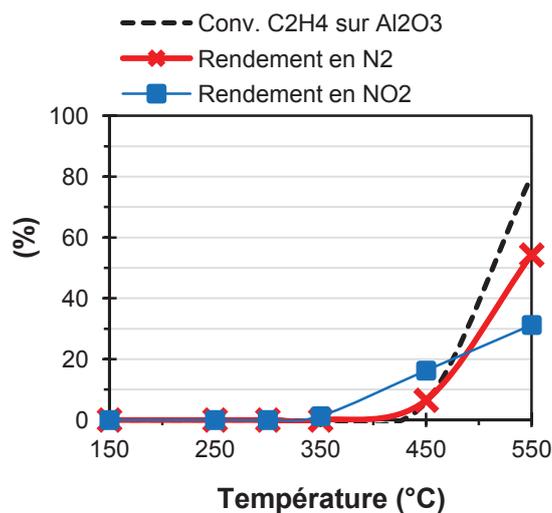


Figure 27 : Relation entre la formation d'azote en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la conversion de l'éthylène sur l'alumine seule.

Les deux mécanismes proposés pour expliquer la formation d'azote en SCR des NO<sub>x</sub> par

l'acétaldéhyde sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblent pouvoir être appliqués à la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène. Le premier mécanisme (*cf.* Figure 20), qui implique les sites de l'alumine, conduit à la formation d'azote par réaction des nitrates monodentés avec l'éthylène dans ce cas. Le deuxième mécanisme (*cf.* Figure 22), lié à la formation de -NCO à l'interface argent / alumine, semble ne pas être actif puisque seul l'émission de NO<sub>2</sub> est observée, en plus de l'azote provenant du premier mécanisme (pas d'azote supplémentaire, ou d'ammoniac).

En présence d'eau, la formation de N<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> est inhibée totalement ou presque à 450°C ; la formation d'azote est de nouveau limitée par la conversion de l'éthylène sur l'alumine seule, comme observé avec la réaction en absence d'eau. Cette tendance supporte donc les conclusions du paragraphe précédent, qui montre que la présence d'eau limite la formation d'azote par réaction des nitrates monodentés avec le réducteur sur les sites actifs de l'alumine seule (*cf.* Figure 19).

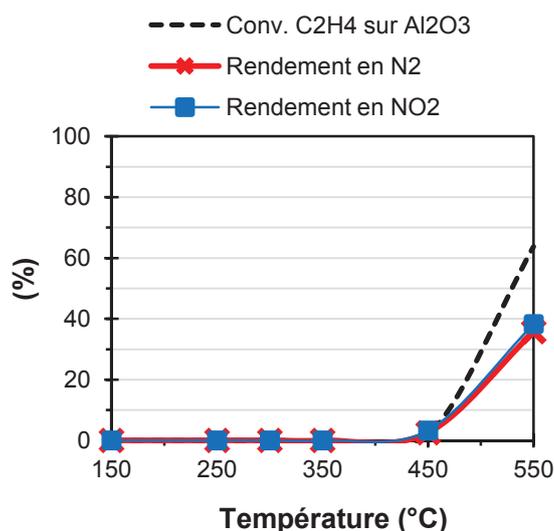


Figure 28 : Influence de l'eau sur la relation entre la formation d'azote en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine seule.

Cette étude montre de plus que la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène n'est active qu'à 550°C (en présence d'eau).

En conclusion, cette étude a montré que la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène est possible en phase gaz, ainsi qu'en présence d'alumine ou du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'éthylène réagit avec les nitrates monodentés en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote, comme observé avec l'acétaldéhyde. En se basant sur les deux mécanismes réactionnels conduisant à la formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR, il est proposé que l'azote soit formé sur des sites actifs de l'alumine (premier mécanisme, sites non liés à un cluster d'argent), et que la formation de -NCO par réaction de l'éthylène avec les nitrates suivant le deuxième mécanisme réactionnel (sites de l'alumine liés à un cluster d'argent) ne soit pas possible, car la formation d'ammoniac n'est pas observée. Finalement, cette étude a montré que la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène est active uniquement à partir de 550°C.

## Conclusions

La réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol conduit, outre à la formation d'azote et CO<sub>2</sub>, à l'émission d'intermédiaires carbonés qui sont majoritairement l'acétaldéhyde, CO et l'éthylène. Si CO n'est pas actif en SCR des NO<sub>x</sub>, l'acétaldéhyde et l'éthylène peuvent réagir avec les NO<sub>x</sub> en phase gaz, sur l'alumine et le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour conduire à la formation d'azote. Cette étude a montré que la réactivité de l'acétaldéhyde ou de l'éthylène avec NO dépend des réactifs associés (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), de l'environnement (en phase gaz, en présence d'alumine ou du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ainsi que de la température. L'acétaldéhyde est actif en SCR des NO<sub>x</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'eau dès 300°C, tandis que l'éthylène n'est actif qu'à 550°C. Il a également été montré au cours de ce chapitre que l'alumine n'est pas active en oxydation de NO en NO<sub>2</sub> avant 550°C, réaction qui est alors activée par la dissociation d'oxygène sur l'alumine. L'argent est par contre capable d'activer O<sub>2</sub> à basse température, et permet donc de former NO<sub>2</sub> dès 150°C, bien que la présence d'un réducteur tel que H<sub>2</sub> ou l'acétaldéhyde soit nécessaire pour entraîner la désorption de NO<sub>2</sub>.

Finalement, il a été montré que la formation d'azote en SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde n'est possible que par la réaction de nitrates « monodentés », avec des espèces acétates de surface. Il a ensuite été proposé que le mécanisme réactionnel de formation d'azote par réaction de ces deux composés soit différent en fonction des sites du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur lesquels il est effectué. Lorsque la réaction est effectuée sur des sites de l'alumine liés à un cluster d'argent, la réaction conduit dans un premier temps à la formation d'espèces –NCO, qui peuvent ensuite réagir avec NO<sub>2</sub> pour former de l'azote. Cependant lorsque la formation d'espèces –NCO devient trop élevée, et qu'il n'y a plus de NO<sub>2</sub> avec lesquels ces dernières puissent réagir, ces espèces peuvent être hydrolysées en ammoniac. Ensuite, lorsque la réaction a lieu uniquement sur des sites de l'alumine, la réaction conduit à la formation d'azote par un mécanisme non déterminé, mais qui ne passe pas par la formation de –NCO. A ce stade de l'étude, la limitation des performances catalytiques observée à basse température (manque d'activité) semblent être liée dans un premier temps à l'activation du réducteur sur le catalyseur, ainsi qu'à l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur l'argent.

Ces conclusions vont permettre d'étayer le chapitre V suivant, qui développe la réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gaz, ainsi que sur l'alumine et sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'objectif du chapitre V est de définir les paramètres limitant la formation d'azote en dessous de 300°C en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- [1] B. Westerberg, E. Fridell, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 165 (2001) 249-263.
- [2] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [3] W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 208-218.
- [4] N.D. Parkyns, in: J.E. Hightower (Ed.), Elsevier, New York, 1993, 255.
- [5] N. Apostolescu, T. Schröder, S. Kureti, *Applied Catalysis B-Environmental* 51 (2004) 43-50.
- [6] D.V. Pozdnyakov, V.N. Filimonov, *Kinetic and Catalysis* 14 (1973) 665-669.
- [7] J.E. Dabrowski, J.B. Butt, H. Bliss, *Journal of Catalysis* 18 (1970) 297-314.
- [8] S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 367-372.
- [9] X.L. Zhang, H. He, H.W. Gao, Y.B. Yu, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2008) 1446-1451.
- [10] E. Ozensoy, D. Herling, J. Szanyi, *Catalysis Today* 136 (2008) 46-54.
- [11] Y. Yeom, M. Li, A. Savara, W. Sachtler, E. Weitz, *Catalysis Today* 136 (2008) 55-63.
- [12] K. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 950-959.
- [13] G. Katz, Y. Zeiri, R. Kosloff, *Surface Science* 425 (1999) 1-14.
- [14] O. Citri, R. Baer, R. Kosloff, *Surface Science* 351 (1996) 24-42.
- [15] B. Akdim, S. Hussain, R. Pachter, in: M. Bubak, G. van Albada, J. Dongarra, P. Sloot (Eds.), *Computational Science – ICCS 2008*, Springer Berlin / Heidelberg, 2008, 353-359.
- [16] H. Gronbeck, A. Hellman, A. Gavrin, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 6062-6067.
- [17] J. Hohmeyer, E.V. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 5-14.
- [18] A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner, *Surface Science* 397 (1998) 116-136.
- [19] K. Shimizu, A. Satsuma, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 2259-2264.
- [20] A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, A. Martinez-Arias, A. Fuerte, M. Fernandez-Garcia, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 310-323.
- [21] F. Witzel, G.A. Sill, W.K. Hall, *Journal of Catalysis* 149 (1994) 229-237.
- [22] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 100-110.
- [23] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Applied Catalysis* 70 (1991) 15-20.
- [24] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [25] F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley, G. Mabilon, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1995) 89-90.
- [26] E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Richter, R. Fricke, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 23-33.
- [27] K.I. Shimizu, A. Satsuma, *Applied Catalysis B-Environmental* 77 (2007) 202-205.
- [28] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 47-58.
- [29] F. Thibault-Starzyk, E. Seguin, S. Thomas, M. Daturi, H. Arnolds, D.A. King, *Science* 324 (2009) 1048-1051.
- [30] G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today* 90 (2004) 27-34.
- [31] J.M. Lewis, R.A. Kydd, *Journal of Catalysis* 132 (1991) 465-471.
- [32] H. Knozinger, P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 17 (1978) 31-70.
- [33] Y. Amenomiya, R.J. Cvetanovic, *Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 144-147.

---

Chapitre V. Facteurs limitant la formation d'azote  
en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---



<b><u>Chapitre V. Facteurs limitant la formation d'azote en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u></b>	<b>159</b>
<b><u>Introduction</u>.....</b>	<b>162</b>
<b><u>V.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gaz</u>.....</b>	<b>163</b>
<b><u>V.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'alumine</u>.....</b>	<b>166</b>
V.2.1. Décomposition de l'éthanol en présence d'alumine.....	166
V.2.1.1. Réaction de décomposition de l'éthanol sur l'alumine.....	166
V.2.1.2. Sites actifs de l'alumine responsables de la décomposition de l'éthanol.....	166
V.2.1.3. Activation de l'éthanol sur l'alumine à basse température.....	167
V.2.2. Oxydation de l'éthanol en présence d'alumine.....	167
V.2.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O <sub>2</sub> en présence d'alumine.....	168
V.2.3.1. Formation de l'acétaldéhyde par réaction de NO avec l'éthanol.....	168
V.2.3.2. Inhibition de la déshydratation de l'éthanol sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par ajout de NO.....	169
V.2.3.3. Réaction entre les espèces azotées de surface et l'éthanol.....	169
V.2.3.4. Implication de l'acétaldéhyde en EtOH-SCR sur l'alumine.....	171
V.2.3.5. Influence de l'eau sur la réaction de l'éthanol avec NO + O <sub>2</sub> sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	172
V.2.3.6. Proposition de schéma réactionnel en EtOH-SCR sur l'alumine.....	172
<b><u>V.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>.....</b>	<b>173</b>
V.3.1. Décomposition de l'éthanol en présence de Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	173
V.3.2. Oxydation de l'éthanol en présence de Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	174
V.3.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O <sub>2</sub> en présence de Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	175
V.3.3.1. Activité de l'argent en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	175
V.3.3.2. Réaction de l'éthanol avec les espèces azotées sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	177
V.3.3.3. Implications de CH <sub>3</sub> CHO et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	177
V.3.3.4. Facteurs limitant la formation de N <sub>2</sub> à basse température en EtOH-SCR.....	178
V.3.3.5. Formation de N <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à haute température.....	179
V.3.3.5.a. Formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	180
V.3.3.5.b. Formation d'ammoniac en EtOH-SCR sur Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	180
V.3.3.5.c. Réaction de SCR des NO <sub>x</sub> par l'éthanol à 550°C.....	181
<b><u>V.4. Mécanisme EtOH-SCR appliqué aux catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés</u>.....</b>	<b>182</b>
V.4.1. Catalyseurs argent supporté sur trois γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> différentes.....	182
V.4.2. Catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modifiés par des ajouts de zinc.....	184
V.4.3. Catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X = Cu et Ru).....	188
<b><u>Conclusions</u>.....</b>	<b>190</b>

## Introduction

Dans le chapitre IV précédent, il a été montré que l'acétaldéhyde et l'éthylène sont susceptibles de réagir avec les NO<sub>x</sub> en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour conduire à la formation d'azote. La SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde n'est cependant active qu'à partir de 300°C, tandis que la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthylène est active uniquement à 550°C. Il a été remarqué que la réaction de l'acétaldéhyde avec les NO<sub>x</sub> peut conduire à la formation d'ammoniac, à partir de 350°C lorsque le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très actif en réduction des NO<sub>x</sub>. Ces données sont importantes dans la mesure où l'éthanol forme l'acétaldéhyde et l'éthylène au cours de la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; dans ce chapitre, cette réaction a été étudiée en détail afin de déterminer quels sont les paramètres qui limitent la formation d'azote en dessous de 300°C. Les résultats du chapitre IV étant primordiaux pour cette étude, de nombreux parallèles seront effectués.

Afin de répondre à cette problématique, la réaction de l'éthanol en phase gaz, puis en présence d'alumine, et enfin en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée en variant le mélange réactionnel : la même démarche a été entreprise dans le chapitre précédent avec l'acétaldéhyde et l'éthylène. Avant de débiter ces études et afin de simplifier les explications, il est important de rappeler que :

4. l'ajout de CO<sub>2</sub> n'influence pas les résultats des tests, quel que soit la réaction (décomposition, oxydation, etc.) ou bien le milieu (phase gaz, en présence d'alumine ou bien du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étudiés.
5. De même, l'ajout d'hydrogène n'a d'influence qu'en présence d'argent, ce qui montre que ce dernier agit sur Ag, mais pas sur l'alumine. L'ajout de H<sub>2</sub> étant toutefois très faible (167 ppm), les différences en tests catalytiques sont de ce fait peu significatives, et ne seront pas développées.
6. L'ajout d'eau n'influence pas les résultats obtenus en phase gaz, contrairement à ceux obtenus sur l'alumine et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finalement, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à établir des parallèles entre le mécanisme de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol proposé dans ce chapitre, et l'activité des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés ou non présentés dans le chapitre III.

## V.1. Réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gaz

Avant de procéder au test de réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, la réaction de l'éthanol en phase gaz avec plusieurs composants du mélange réactionnel a été examinée (entre 150 et 550°C). Le mélange réactionnel complet est rappelé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition du mélange réactionnel complet utilisé en EtOH-SCR \*.

<b>Composés</b>	EtOH	NO	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
<b>Concentration</b>	1200 ppm	400 ppm	500 ppm	167 ppm	8 %	10 %	10 %	Complément

\* Débit total = 200 mL/min.

Les conclusions suivantes ont été tirées :

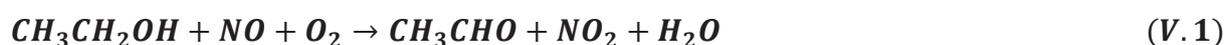
- L'éthanol ne se décompose pas en phase gaz (réaction éthanol seul) ;
- L'éthanol ne réagit pas avec NO en phase gaz (réaction éthanol + NO).
- L'éthanol ne s'oxyde pas en phase gaz (réaction éthanol + O<sub>2</sub>) ;

Par contre, ce dernier réagit en présence de NO + O<sub>2</sub> à partir de 450°C. Les réactions de l'éthanol en phase gaz sont reportées dans le Tableau 2 pour T = 450°C, et dans le Tableau 3 pour T = 550°C.

Tableau 2 : Etude réactionnelle de l'éthanol en phase gaz à 450°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 450°C Réaction de EtOH avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)						
	NO	EtOH	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	11	9	11	0	0	7	4	0	0
NO + O <sub>2</sub>	11	9	11	0	0	7	4	0	0
NO	-	0	-	-	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	-	-	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	-	-	0	0	0

A 450°C, l'éthanol réagit en présence de NO + O<sub>2</sub> pour former NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO et CH<sub>2</sub>O. Les réactions suivantes sont déduites des stœchiométries observées en test :



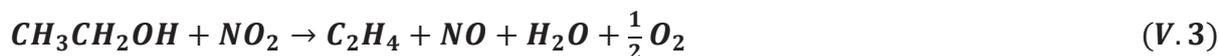
La réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> est toutefois très faible à 450°C, puisque la conversion de l'éthanol est égale à environ 1% à cette température, et celle de NO atteint environ 3%.

Tableau 3 : Etude réactionnelle de l'éthanol en phase gaz à 550°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

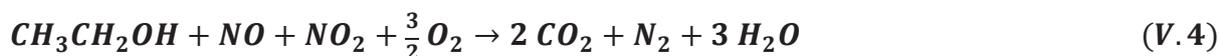
T = 550°C Réaction de EtOH avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)						
	NO	EtOH	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	369	483	311	29	42	240	142	202	58
NO + O <sub>2</sub>	369	483	311	29	42	240	142	202	58
NO	-	0	-	-	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	-	-	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	-	-	0	0	0

A 550°C, le Tableau 3 montre que la réaction de réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol est activée (R<sub>N2</sub> = 15%). Il se forme quatre nouveaux produits par rapport à 450°C : N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. Le mécanisme réactionnel suivant est proposé. Dans un premier temps, l'éthanol réagit avec NO + O<sub>2</sub> pour former de l'acétaldéhyde ou CH<sub>2</sub>O suivant les réactions (V.1) et (V.2) détaillée ci-dessus. En suivant la stœchiométrie de ces équations, 382 ppm de NO<sub>2</sub> devraient être émis. Or, seulement 311 ppm sont analysés. Il est alors proposé que NO<sub>2</sub> puisse réagir avec l'éthanol dans un deuxième temps.

L'éthylène n'est pas formé par décomposition ou oxydation de l'éthanol, mais uniquement en présence de NO + O<sub>2</sub>. Il est proposé que l'éthanol puisse être oxydé par NO<sub>2</sub> pour former l'éthylène et NO. NO<sub>2</sub> étant un oxydant puissant, la participation de l'oxygène à la réaction n'est pas certaine. Toutefois, il a été vérifié que l'absence d'oxygène ne limite pas thermodynamiquement l'oxydation de l'éthanol par NO<sub>2</sub>. La réaction suivante est alors proposée :



La formation de N<sub>2</sub> serait due à la réaction entre l'éthanol, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Cette réaction est similaire à celles observées précédemment avec l'acétaldéhyde (IV.4) et l'éthylène (IV.9) :



A ce stade de la réaction, le bilan des espèces azotées (NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) est complet. Or, la

formation de CO est uniquement observée en présence de NO + O<sub>2</sub>, ce qui implique que NO (ou NO<sub>2</sub>) intervienne dans la formation de CO. Comme avec l'acétaldéhyde, il est proposé que les NO<sub>x</sub> favorisent l'oxydation de l'éthanol en CO.



Une étude détaillant l'obtention des réactions proposées ci-dessus est consultable en Annexe 1.3. Finalement, les schémas réactionnels de la réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol à 450°C et 550°C sont présentés Figure 1.

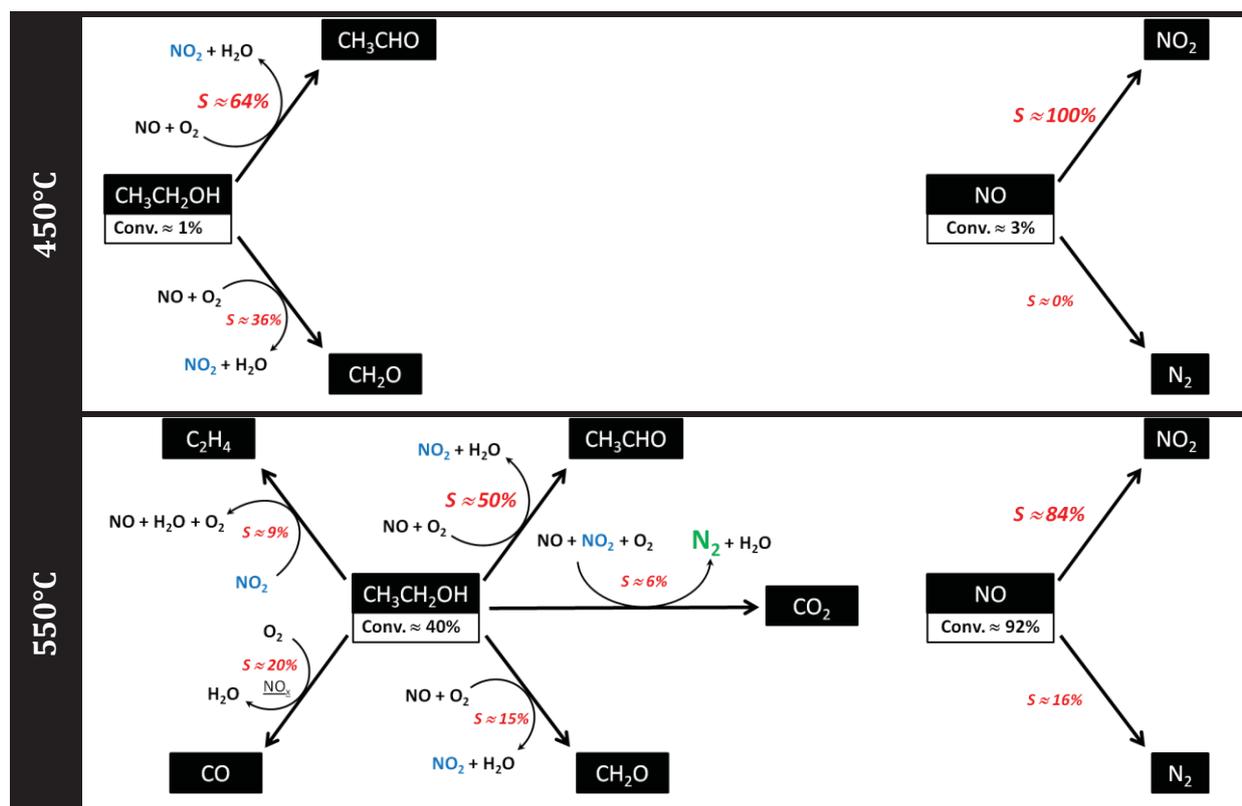


Figure 1 : Réactions observées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gaz à 450°C et 550°C.

En conclusion, la réaction des NO<sub>x</sub> avec l'éthanol en phase gaz est significative uniquement à 550°C. La conversion de l'éthanol atteint 40% à cette température, tandis que NO est converti à 92%. L'éthanol est préférentiellement oxydé en acétaldéhyde ( $S_{\text{CH}_3\text{CHO}} \approx 50\%$ ), mais est également transformé en CO, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. En parallèle, NO est très majoritairement oxydé en NO<sub>2</sub> ( $S_{\text{NO}_2} \approx 84\%$ ), mais est également réduit en azote dans une moindre mesure ( $S_{\text{N}_2} \approx 16\%$ ).

## V.2. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'alumine

### V.2.1. Décomposition de l'éthanol en présence d'alumine

#### V.2.1.1. Réaction de décomposition de l'éthanol sur l'alumine

Dans un premier temps, la réaction de décomposition de l'éthanol en présence d'alumine a été étudiée Figure 2.

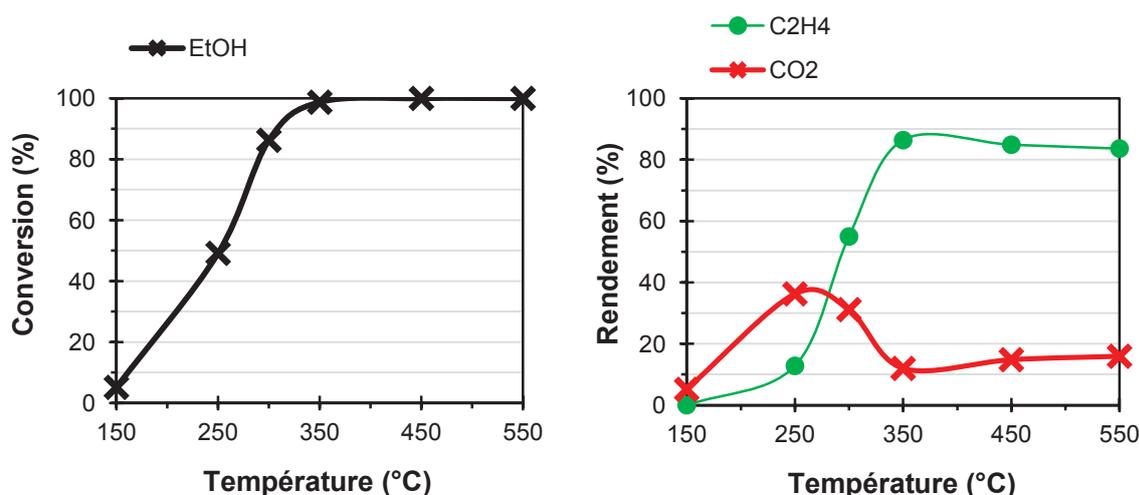


Figure 2 : Décomposition de l'éthanol en présence de l'alumine. *Mélange réactionnel* : 1200 ppm EtOH, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

Il est important de rappeler ici que l'éthanol ne se décompose pas en phase gaz (*cf.* §V.1) ; la décomposition de l'éthanol est donc uniquement due aux sites actifs de l'alumine. L'éthanol se décompose dès 150°C sur l'alumine : ce dernier est transformé en CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, la formation de CO<sub>2</sub> étant majoritaire à basse température ( $R_{CO_2} \approx 36\%$  à 250°C), celle de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> devenant plus importante à partir de 300°C environ, et atteignant un maximum de 86% de rendement à 350°C.

La décomposition de l'éthanol sur l'alumine devient donc significative à 250°C, et conduit à la formation d'éthylène et CO<sub>2</sub>.

#### V.2.1.2. Sites actifs de l'alumine responsables de la décomposition de l'éthanol

L'influence de l'eau a été étudiée sur cette réaction (réaction EtOH + H<sub>2</sub>O) ; cette dernière inhibe la conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entre 150°C et 450°C. La diminution de la formation d'éthylène peut s'expliquer par le fait que la décomposition de l'eau sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fait

intervenir une paire acide/base de Lewis (*cf.* chapitre IV, Figure 3), sites également impliqués dans la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène. En effet, bien que la déshydratation de l'éthanol en éthylène soit favorisée par les sites acides de l'alumine [1], Dabrowski *et al.* [2] ont montré que la formation d'éthylène à partir de l'éthanol nécessite également la présence d'un site oxygène basique. Si des paires acides-bases de Lewis sont inhibées par l'adsorption de l'eau, la formation d'éthylène diminue. La conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> diminuant également, il est probable que ces paires acides-bases soient également impliqués dans cette transformation.

Les sites responsables de la décomposition de l'éthanol sur l'alumine sont donc les paires acides-bases de Lewis du support.

### **V.2.1.3. Activation de l'éthanol sur l'alumine à basse température**

En se basant sur ces conclusions, il est intéressant de noter que la décomposition de l'éthanol est très faible à 150°C (5% de conversion), et augmente à 49% de conversion à 250°C. Or, Dabrowski *et al.* [2] ont également montré que l'alumine est totalement hydroxylée jusqu'à environ 250°C ; à cette température, des hydroxyles de surface de l'alumine peuvent désorber sous forme d'eau (déshydratation de l'alumine), entraînant la formation de paires acides-bases de Lewis. Il est alors possible que la faible conversion de l'éthanol sur l'alumine à 150°C soit liée à un déficit de ces paires acides-bases.

En conclusion, cette étude montre que l'éthanol est décomposé sur des paires acides-bases de Lewis de l'alumine en éthylène et en CO<sub>2</sub>. La réaction est faible à 150°C car l'alumine est totalement hydroxylée à cette température.

## **V.2.2. Oxydation de l'éthanol en présence d'alumine**

Cette partie s'intéresse à la réaction d'oxydation de l'éthanol (réaction EtOH + O<sub>2</sub>) sur l'alumine. Il a été observé que l'ajout d'oxygène ne modifie pas la conversion de l'éthanol en éthylène et CO<sub>2</sub> observée sur la Figure 2, sauf à 550°C où une formation faible de CO est observée (R<sub>CO</sub> = 6% à 550°C) au détriment de la formation d'éthylène. Or l'alumine est active à 550°C en dissociation de O<sub>2</sub> (*cf.* chapitre IV, Figure 1b), il est possible que ce phénomène soit à l'origine de la formation de CO.

Toutefois, cette étude montre principalement que l'oxygène ne réagit pas avec l'éthanol adsorbé sur l'alumine entre 150°C et 450°C.

## V.2.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence d'alumine

### V.2.3.1. Formation de l'acétaldéhyde par réaction de NO avec l'éthanol

L'influence de l'ajout de NO sur la réaction d'oxydation de l'éthanol en présence d'alumine a été examinée Figure 3 (réaction EtOH + NO + O<sub>2</sub>). Les résultats liés à la réaction d'oxydation de l'éthanol (EtOH + O<sub>2</sub>) sont représentés par des pointillés.

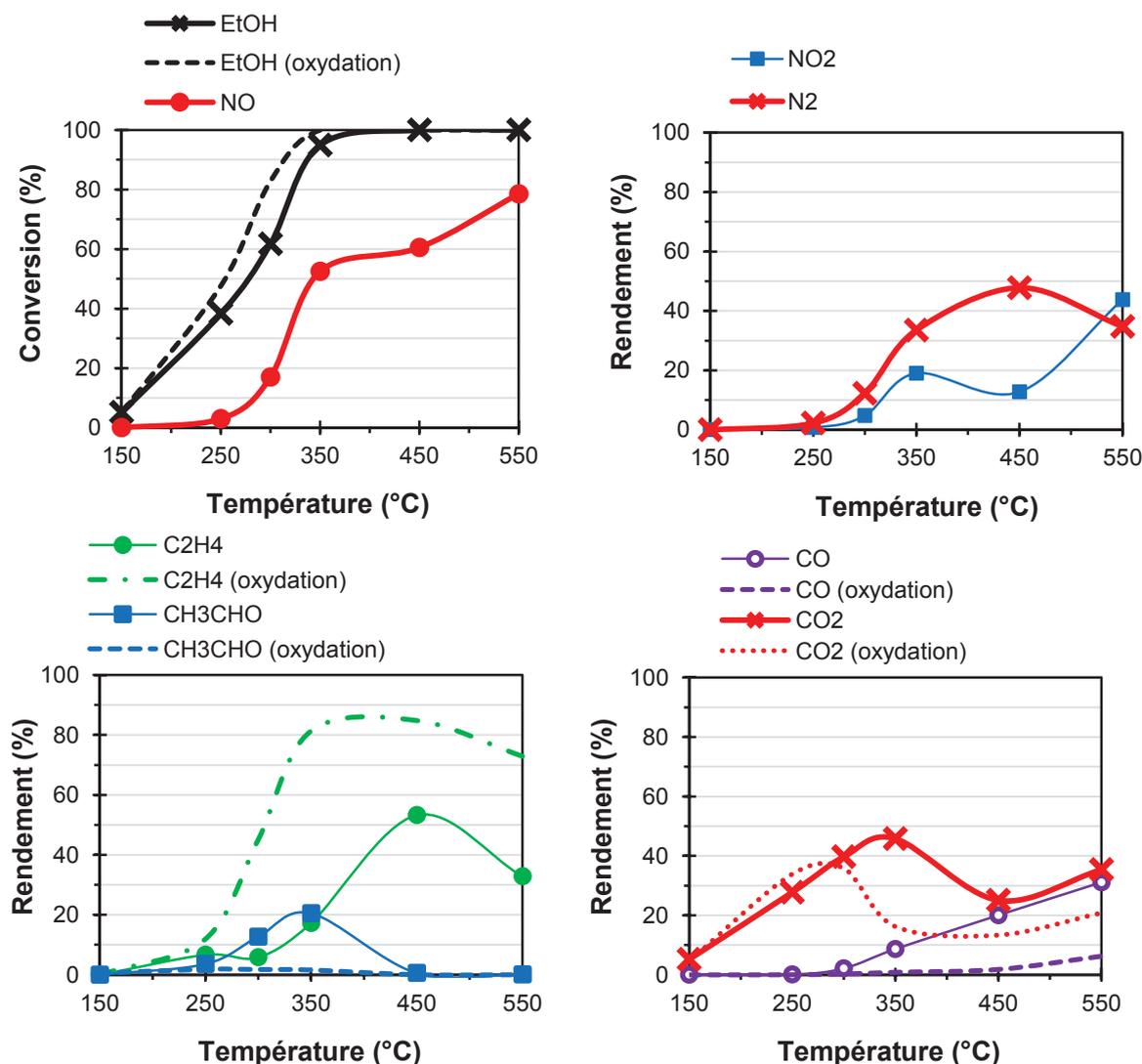


Figure 3 : Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence de l'alumine. *Mélange réactionnel* : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

L'ajout de NO entraîne une diminution de la conversion de l'éthanol à 250°C, 300°C et 350°C, par rapport à la conversion observée pour la réaction d'oxydation de l'éthanol. La formation d'éthylène chute sur toute la gamme de température, tandis qu'un nouveau produit est émis : l'acétaldéhyde. La formation de CO<sub>2</sub> augmente entre 300°C et 550°C, tandis que

l'émission de CO est observée entre 300°C et 550°C. Ensuite, NO est converti dès 300°C sur l'alumine, majoritairement en azote mais également en NO<sub>2</sub> (sauf à 550°C où cette tendance s'inverse).

La réaction de l'acétaldéhyde avec NO sur l'alumine conduit en présence de O<sub>2</sub> à la formation de NO<sub>2</sub> et d'azote, et un nouveau produit carboné est formé : l'acétaldéhyde.

### **V.2.3.2. Inhibition de la déshydratation de l'éthanol sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ajout de NO**

Ces résultats montrent que NO réagit avec l'éthanol en surface de l'alumine. Cette réaction entraîne la formation d'acétaldéhyde, et inhibe celle de l'éthylène. Ceci peut s'expliquer en rappelant que NO s'adsorbe en surface de l'alumine sous forme de nitrites (*cf.* chapitre IV, Figure 2). La formation de ces nitrites nécessite la réaction de NO avec des sites oxygènes basiques de l'alumine ; or, ces sites participent également à la déshydratation de l'éthanol en éthylène sur l'alumine. La formation de nitrites et la déshydratation de l'éthanol sur l'alumine entrent donc en compétition au cours de la réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui peut expliquer la baisse de conversion de l'éthanol lorsque NO est présent dans le mélange réactionnel.

L'inhibition de la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène sur l'alumine est liée à l'adsorption de NO sur les sites actifs responsables de cette réaction.

### **V.2.3.3. Réaction entre les espèces azotées de surface et l'éthanol**

La réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence de l'alumine a été comparée avec la même réaction en phase gaz (courbes en pointillées sur la Figure 5). Les données en phase gaz proviennent des Tableaux 2 et 3. Il est important de mentionner qu'en phase gaz, NO ne réagit pas avec l'oxygène seul sur toute la gamme de température de l'étude (150-550°C). En revanche, NO<sub>2</sub> est très largement observé lorsqu'un hydrocarbure (CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) est présent dans le mélange réactionnel. Dans le cas présent, la conversion de NO en phase gaz en présence du mélange EtOH + NO + O<sub>2</sub> est proche de 0% à 450°C, mais atteint 79% à 550°C (Figure 5).

Dans le chapitre précédent (*cf.* chapitre IV, Figure 8), la même étude avait été menée, mais en utilisant l'acétaldéhyde comme réducteur. Il a été montré que NO ne réagit pas avec l'acétaldéhyde sur l'alumine. En effet, il a été observé qu'en présence de CH<sub>3</sub>CHO + NO + O<sub>2</sub>, la conversion de NO est similaire en phase gaz ou en présence d'alumine (*cf.* chapitre IV, Figure 8) : cela a permis de montrer que l'acétaldéhyde ne réagit pas avec NO en surface de

l'alumine, mais uniquement avec NO<sub>2</sub> formé en amont du catalyseur en phase gaz. NO<sub>2</sub> s'adsorbe sous forme de nitrates sur l'alumine ; plus particulièrement, il a été montré que les nitrates de configuration « monodentés » sont les espèces réagissant avec l'acétaldéhyde sur l'alumine. La configuration des espèces nitrates est rappelée Figure 4.

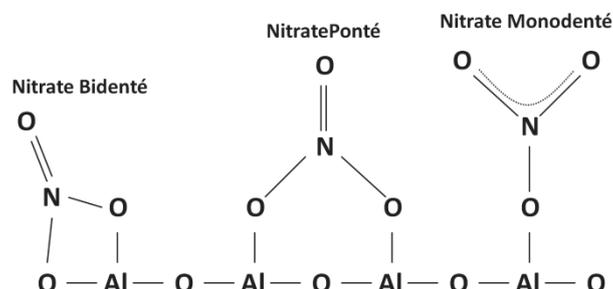


Figure 4 : Configurations d'adsorption des nitrates bidentés, pontés et monodentés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4].

Contrairement à ce qui a été observé avec l'acétaldéhyde, la Figure 5 montre que la conversion de NO en présence d'éthanol sur l'alumine n'est pas similaire à celle observée en phase gaz. Par rapport aux conclusions du chapitre précédent, ceci indique que l'éthanol ne réagit pas forcément avec NO<sub>2</sub> pour former de l'azote, mais qu'il peut réagir directement avec NO. Or, l'adsorption de NO en surface de l'alumine conduit à la formation de nitrites pontés ou linéaires (Figure 6). L'éthanol est donc capable de réagir avec ces nitrites dans un premier temps, à la différence de l'acétaldéhyde.

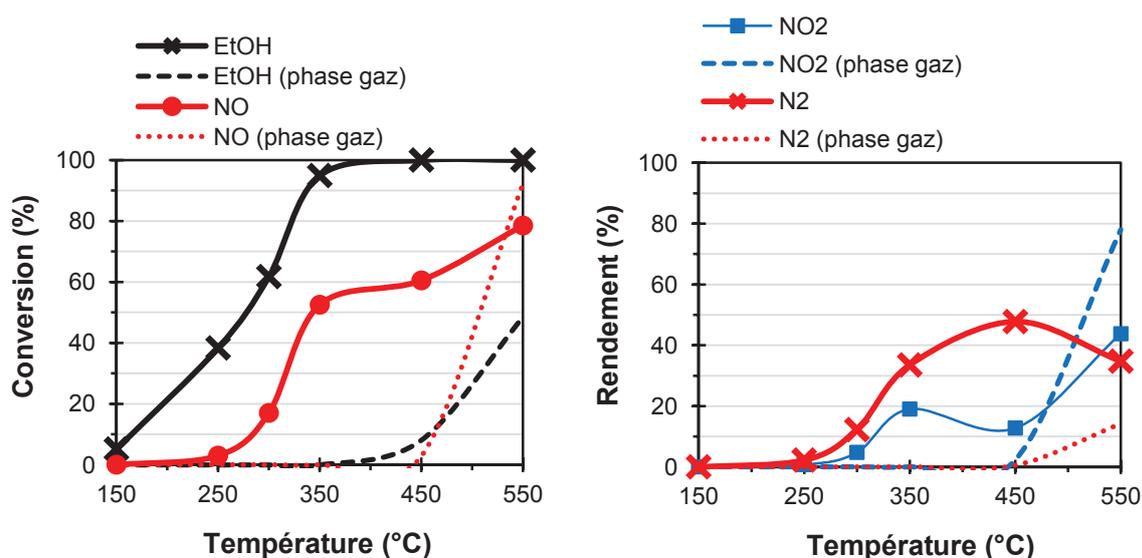


Figure 5 : Influence de la présence d'alumine sur la réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en phase gaz. Mélange réactionnel : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

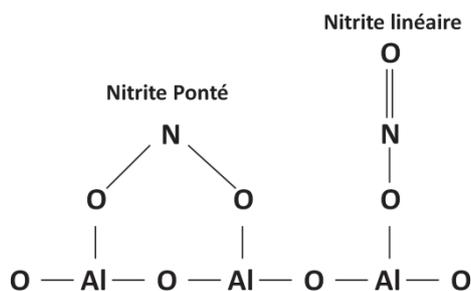
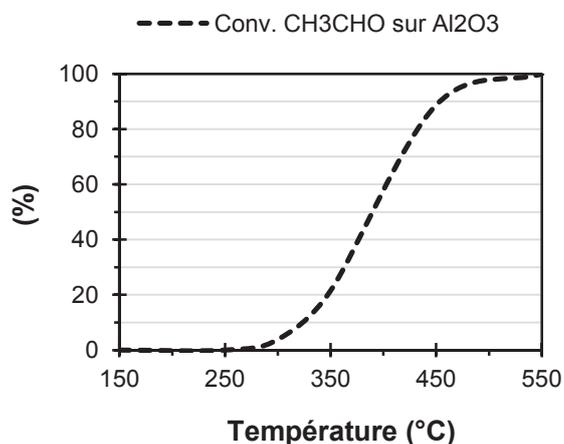


Figure 6 : Configurations d'adsorption des nitrites pontés et linéaires sur l'alumine [5].

Comme il est cependant difficile de déterminer quelle espèce réagit avec l'éthanol, il sera mentionné dans la suite de l'étude que l'éthanol peut réagir avec des nitrites en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote et de NO<sub>2</sub>.

#### V.2.3.4. Implication de l'acétaldéhyde en EtOH-SCR sur l'alumine

Ensuite dans le chapitre IV précédent, il a été montré que la réaction sur l'alumine de l'acétaldéhyde avec les nitrates monodentés (conduisant à la formation d'azote) est limitée par l'activation de l'acétaldéhyde sur les sites de l'alumine. Ceci indique que la formation d'azote au cours de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO} + \text{O}_2$  sur l'alumine ne peut pas dépasser la courbe de conversion de l'acétaldéhyde présentée Figure 7.

Figure 7 : Conversion de l'acétaldéhyde sur l'alumine au cours de la réaction  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO} + \text{O}_2$ .

La Figure 7 montre que le rendement en azote par réaction de l'acétaldéhyde avec NO<sub>2</sub> peut au mieux être proche de 3% à 300°C, et égal à environ 20% à 350°C. Or, la formation d'azote en EtOH-SCR sur l'alumine à 300°C et 350°C est plus élevée (respectivement 12 et 34% de rendement, cf. Figure 5), et cette formation d'azote ne peut donc pas être attribuée à la réactivité de l'acétaldéhyde.

Cette étude montre donc que l'éthanol peut réagir avec les nitrites pour former directement de l'azote, sans passer nécessairement par la formation d'acétaldéhyde comme proposé dans la littérature (*cf.* chapitre I, Figure 15). Ensuite, puisque la formation d'acétaldéhyde n'est observée qu'en présence de NO (+ O<sub>2</sub>) contrairement aux formations d'éthylène, CO et CO<sub>2</sub>, il est proposé que la réaction de l'éthanol avec les nitrites conduisent à la formation d'azote et d'acétaldéhyde en parallèle.

#### **V.2.3.5. Influence de l'eau sur la réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'influence de l'eau a été étudiée sur la réaction EtOH + NO + O<sub>2</sub> ; cette dernière améliore la formation d'éthylène, mais inhibe partiellement la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde, CO et CO<sub>2</sub>. Or la conversion de NO en azote diminue également, ce qui indique que l'azote ne doit pas être formé en parallèle avec l'éthylène, mais peut être formé en parallèle avec l'acétaldéhyde puisque la formation de ces deux produits varie dans le même sens lors de l'ajout d'eau.

#### **V.2.3.6. Proposition de schéma réactionnel en EtOH-SCR sur l'alumine**

Le schéma réactionnel suivant est alors proposé :

1. A partir de 250°C, l'éthanol peut réagir avec des nitrites en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote et d'acétaldéhyde. La réaction devient toutefois significative à 300°C. En parallèle, une seconde réaction entre NO et l'éthanol sur l'alumine conduit à la formation de NO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> dès 250°C ;
2. A partir de 300°C, l'acétaldéhyde formé peut réagir avec NO<sub>2</sub> pour conduire à la formation d'azote et CO. De même, la réaction n'est (potentiellement) significative qu'à 350°C.

En conclusion, cette étude montre qu'en absence de NO dans le mélange réactionnel, l'éthanol est décomposé sur des paires acides-bases de Lewis de l'alumine en deux produits : l'éthylène et le CO<sub>2</sub>. La réaction est toutefois faible à 150°C car l'alumine est totalement hydroxylée à cette température. Ensuite, l'oxygène ne réagit pas avec l'éthanol adsorbé sur l'alumine entre 150°C et 450°C. Par contre en présence de NO, l'éthanol peut réagir avec des nitrites en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote et d'acétaldéhyde. Cette réaction devient significative à 300°C.

### V.3. SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en présence d'Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### V.3.1. Décomposition de l'éthanol en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réaction de décomposition de l'éthanol (EtOH seul) sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été comparée avec celle obtenue sur l'alumine (courbes en pointillées). Les résultats sont présentés Figure 8.

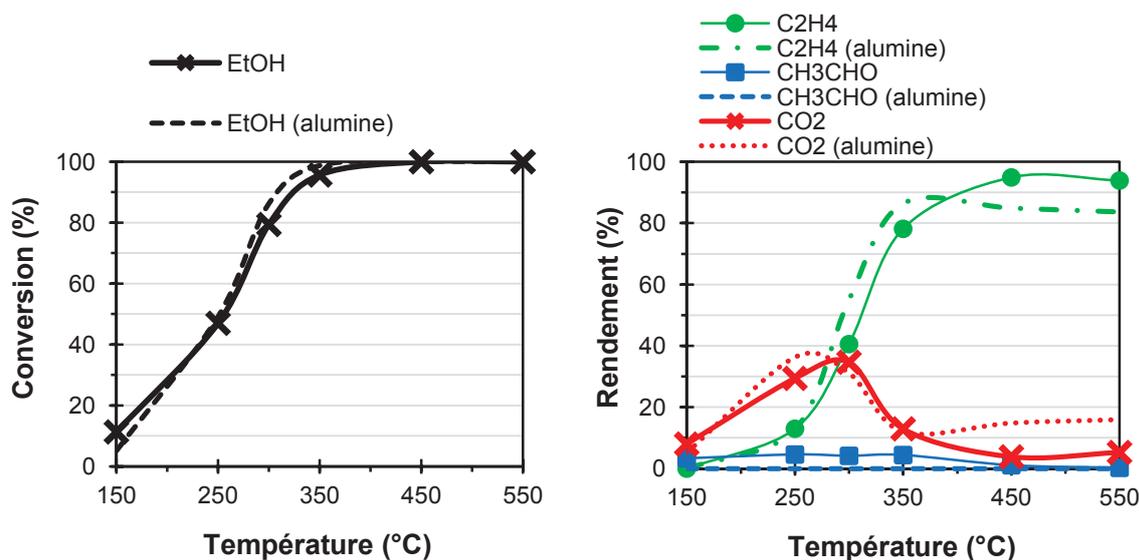


Figure 8 : Décomposition de l'éthanol en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de l'alumine. *Mélange réactionnel* : 1200 ppm EtOH, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

L'argent ne modifie que très peu la conversion de l'éthanol sur l'alumine seule. En revanche, la sélectivité des produits de transformation de l'éthanol est modifiée en présence de Ag. Par rapport à la réaction sur l'alumine, la formation d'éthylène est augmentée aux températures supérieures à 400°C au détriment de celle de CO<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'argent conduit de plus à la formation d'acétaldéhyde entre 150°C et 450°C, mais en faible quantité (rendement inférieur à 5%). Cette étude montre qu'en termes de conversion de l'éthanol, des résultats identiques sont obtenus sur le support seul (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou sur le catalyseur métallique (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'imprégnation de l'argent sur l'alumine n'a donc pas d'influence sur la conversion de l'éthanol.

En conclusion, la réaction de décomposition de l'éthanol sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est effectuée sur les sites actifs de l'alumine, soit les paires acides-bases de Lewis. L'argent modifie légèrement la sélectivité de la réaction.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la teneur relativement faible en Ag sur le support :

2%<sub>pds</sub>. En effet, en considérant la taille moyenne des particules d'argent (6nm) sur l'alumine, il est estimé qu'environ 2 m<sup>2</sup> d'argent sont accessibles sur le catalyseur. L'argent cristallisant dans un réseau c.f.c. (paramètre de maille = 0,408 nm, 4 atomes accessibles par maille), on peut considérer que l'argent développe 2 sites/nm<sup>2</sup>. Il y aurait donc 4.10<sup>18</sup> sites d'argent sur le catalyseur.

En parallèle, l'adsorption de pyridine suivie par infrarouge a permis d'estimer la concentration en sites acides de Lewis sur l'alumine sol-gel à 0,76 μmol/m<sup>2</sup> (thermodésorption de la pyridine à 100°C), soit 4,6.10<sup>17</sup> atomes/m<sup>2</sup>. Pour un gramme de catalyseur, l'alumine développe 257 m<sup>2</sup>/g. Il y aurait donc 1,2.10<sup>20</sup> sites acides de Lewis sur l'alumine, soit un rapport de 20 entre les sites de l'argent et les sites acides de l'alumine. Ceci indique que pour que l'argent montre un effet notable sur une réaction telle que la déshydratation de l'éthanol en éthylène, les sites de Ag devraient être au moins 20 fois plus actifs pour cette réaction que les sites de l'alumine. Cette valeur doit toutefois être relativisée, dans la mesure où les espèces argent actives en EtOH-SCR sont les clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, et pas les particules d'argent métallique de 6 nm de diamètre. Cette estimation doit donc être utilisée avec précaution.

### V.3.2. Oxydation de l'éthanol en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réaction d'oxydation de l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (réaction EtOH + O<sub>2</sub>) a été comparée avec la même réaction sur l'alumine seule (courbes en pointillées).

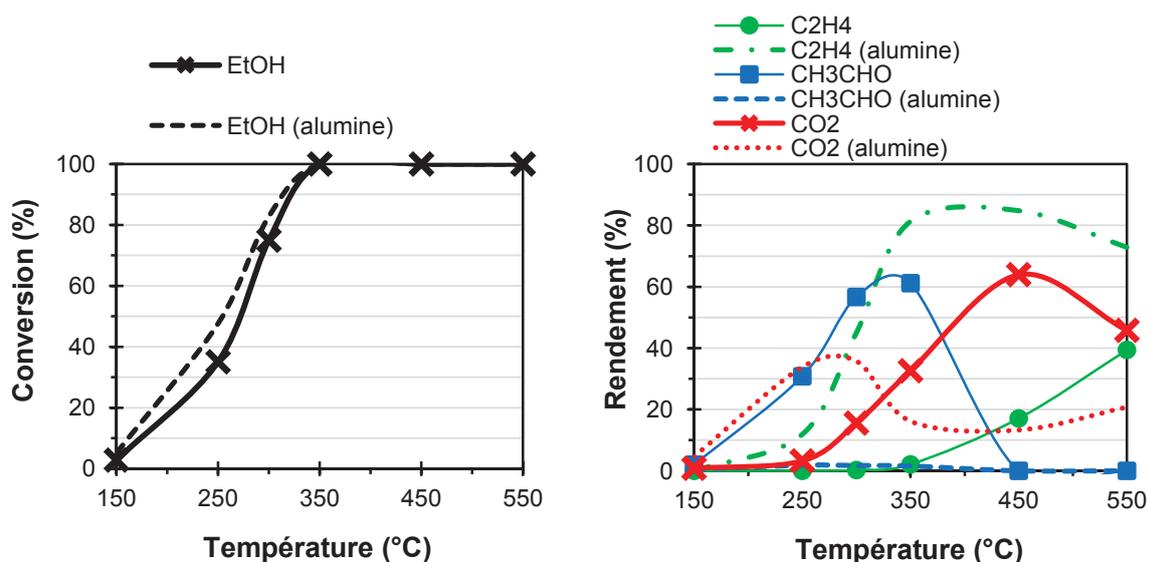


Figure 9 : Oxydation de l'éthanol en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de l'alumine. *Mélange réactionnel* : 1200 ppm EtOH, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

En présence d'oxygène, la Figure 9 montre que l'argent ne modifie que très faiblement la conversion de l'éthanol entre 150 et 350°C. Par contre, la présence d'argent modifie les sélectivités des produits de transformation de l'éthanol. En effet, comparé à l'alumine seule, la formation d'éthylène est significativement inhibée, ainsi que celle de CO<sub>2</sub> à T < 300°C, et l'acétaldéhyde est formé en contrepartie en quantité importante (61% de rendement à 350°C) jusqu'à 450°C. La formation d'éthylène est observée à partir de 350°C, qui correspond à la température où la formation d'acétaldéhyde diminue. L'ajout de 10% d'eau (non présenté sur la figure) diminue la conversion de l'éthanol entre 150°C et 450°C, ainsi que la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène. Une fois de plus, ce phénomène est lié à l'adsorption d'eau sur les sites actifs de l'alumine.

Cette étude montre donc que l'oxydation de l'éthanol sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de nouveau effectuée sur les sites de l'alumine actifs pour cette réaction, soit les paires acides-bases de Lewis. Par contre, l'argent modifie les sélectivités des produits formés : ce dernier favorise la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde. Les sites actifs pour cette réaction sont donc à la fois des paires acides-bases de Lewis, et l'argent : il est donc proposé que le « site actif » soit une espèce argent proche d'une paire acide-base de Lewis de l'alumine. Sans espèce argent, ces paires acides-bases conduisent à la formation d'éthylène et CO<sub>2</sub>.

Cette proposition est supportée par la littérature [6] : en effet il a été proposé que les clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, qui sont considérés comme étant les espèces argent actives en EtOH-SCR [6-12], se placent de préférence à côté des sites acides de Lewis de l'alumine.

La formation importante d'acétaldéhyde observée sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de la réaction d'oxydation de l'éthanol serait donc effectuée sur des clusters Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, proches de paires acides-bases de Lewis du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ensuite été examinée.

### **V.3.3. Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **V.3.3.1. Activité de l'argent en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> est comparée sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur

l'alumine seule (les courbes en pointillées représentent les résultats obtenus sur l'alumine).

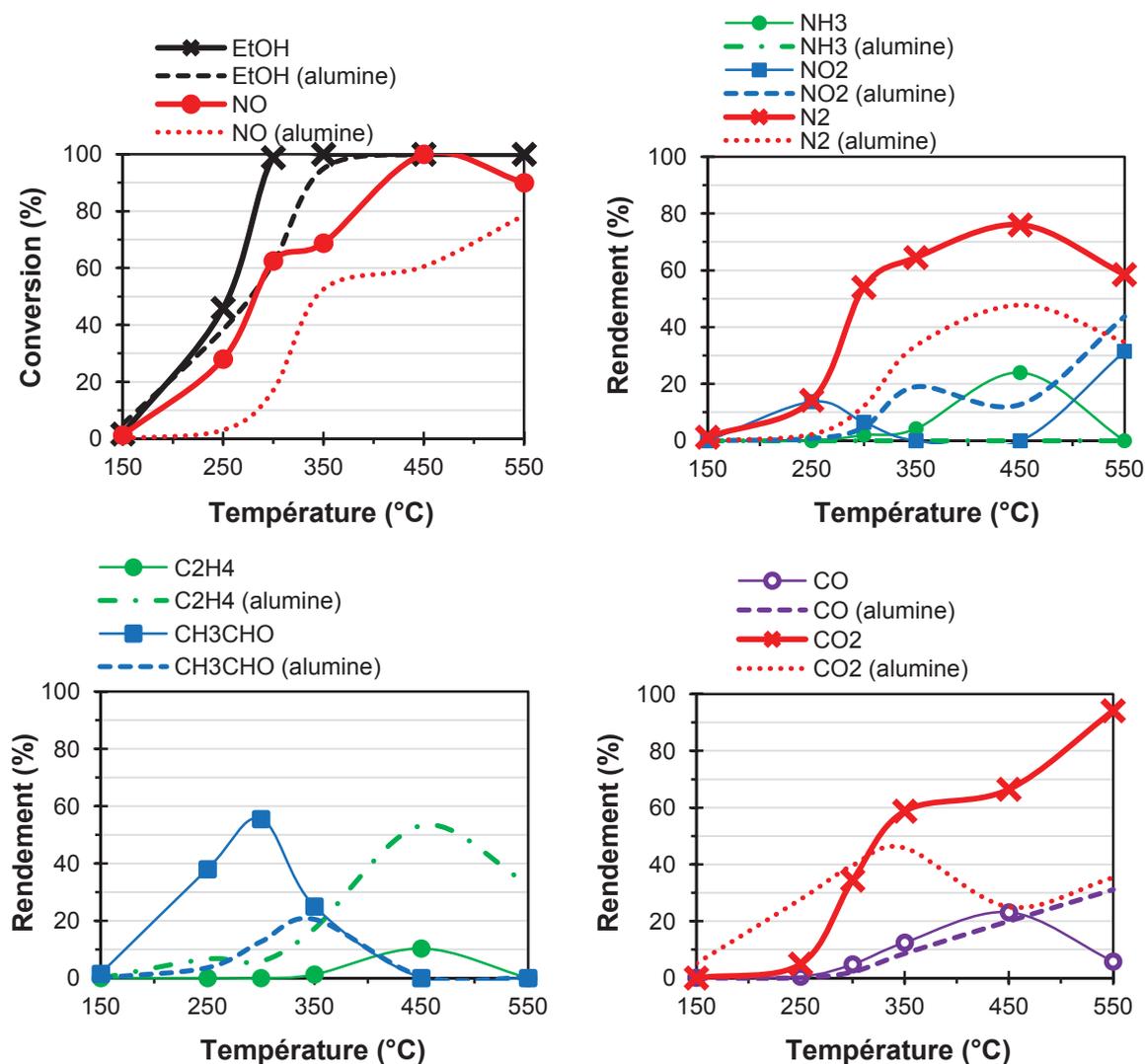


Figure 10 : Réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de l'alumine. Mélange réactionnel : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 8% O<sub>2</sub>, complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

La Figure 10 montre que l'argent n'améliore pas significativement la conversion de l'éthanol par rapport à l'alumine seule, sauf à 300°C (conversion totale sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à cette température). Par contre, la sélectivité en produits de formation change : la formation d'acétaldéhyde augmente significativement, tandis que celle de l'éthylène baisse par rapport à la réaction sur l'alumine. Ensuite, la conversion de NO augmente entre 150°C et 550°C. Ce dernier est majoritairement transformé en azote, mais également en NO<sub>2</sub> entre 150°C et 350°C, et en ammoniac entre 350°C et 550°C. La formation de NO<sub>2</sub> observée à 550°C doit par contre être due à la réaction en phase gaz (*cf.* Figure 5).

L'argent favorise donc la conversion de NO en azote sur toute la gamme de température, ainsi qu'en NO<sub>2</sub> à basse température puis en ammoniac à haute température. En parallèle, la

formation d'acétaldéhyde augmente significativement à basse température par rapport à la réaction sur l'alumine seule.

### V.3.3.2. Réaction de l'éthanol avec les espèces azotées sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'ajout d'argent sur l'alumine conduit donc à l'émission de NO<sub>2</sub> entre 150°C et 350°C ; celui-ci doit provenir d'espèces nitrates formées sur Ag (*cf.* chapitre IV, Figure 6), qui désorbent en présence d'un réducteur. Puisque la présence de NO<sub>2</sub> améliore fortement la formation d'azote en EtOH-SCR sur toute la gamme de température, il est proposé que les nitrates formés sur l'argent puissent réagir avec l'éthanol pour former de l'azote. En effet, en présence du mélange NO + O<sub>2</sub>, seuls des nitrites se forment sur l'alumine [9, 13], en faible quantité : il a été montré que ces espèces peuvent réagir avec l'éthanol sur l'alumine pour former de l'acétaldéhyde et NO<sub>2</sub> (*cf.* V.2.3). Par contre sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des espèces nitrates se forment avec le mélange NO + O<sub>2</sub>, en plus grande quantité que les espèces nitrites formés sur l'alumine seule [13, 14]. Il a été montré dans la littérature que ces nitrates peuvent également réagir avec l'éthanol pour conduire à la formation d'azote à partir de 250°C [3, 15-19].

Il est alors proposé que l'éthanol puisse réagir avec des nitrites et/ou des nitrates pour conduire à la formation d'azote sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### V.3.3.3. Implications de CH<sub>3</sub>CHO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il est important de noter que la formation d'azote par réaction de l'éthanol avec NO est active à 250°C sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'elle n'est (significativement) observée dans les mêmes conditions qu'à partir de 350°C par réaction de l'acétaldéhyde avec NO (*cf.* chapitre IV, Figure 13), et 550°C par réaction de l'éthylène avec NO (*cf.* chapitre IV, Figure 26). Ceci indique que la formation d'azote à T < 300°C sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est uniquement due à la réaction entre l'éthanol et NO, et ne fait pas intervenir l'acétaldéhyde et/ou l'éthylène.

Or à 250°C, de l'azote est formé, tandis que l'éthanol est sélectivement transformé en acétaldéhyde. Ceci indique que la réaction entre les nitrites / nitrates et l'éthanol conduit à la formation d'azote et d'acétaldéhyde en parallèle. Finalement, il a été montré dans la partie V.3.2 précédente que la formation d'acétaldéhyde sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par oxydation de l'éthanol est effectuée sur des sites acides-bases de Lewis de l'alumine proches d'un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> : il est alors proposé que l'éthanol puisse être oxydé sur ces mêmes sites par des nitrates ou bien des nitrites, pour former de l'azote en parallèle avec

l'acétaldéhyde.

En conclusion, l'éthanol peut être oxydé par des nitrates ou bien des nitrites sur des paires acides-bases de Lewis proches d'un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, pour conduire à la formation d'azote et d'acétaldéhyde en parallèle.

#### V.3.3.4. Facteurs limitant la formation de N<sub>2</sub> à basse température en EtOH-SCR

Les rendements en azote et en acétaldéhyde observés en EtOH-SCR sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont alors été mis en parallèle, entre 150°C et 350°C.

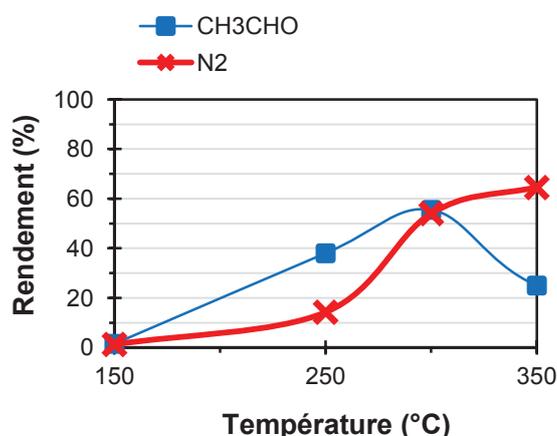


Figure 11 : Lien entre la formation d'azote et d'acétaldéhyde à basse température (150°C-350°C) en EtOH-SCR en présence du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figure 11 montre qu'à 150°C, la formation d'azote est très faible car la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde n'est pas active. Ceci peut s'expliquer dans la mesure où cette réaction est activée sur des paires acides-bases de l'alumine, qui ne sont formées par déshydratation de l'alumine qu'à partir de 250°C. L'avancement de la déshydratation de l'alumine limite donc dans un premier temps la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol.

Ensuite, les résultats montrent que la formation d'azote suit celle de l'acétaldéhyde à 150°C et 300°C, mais que le rendement en azote est faible à 250°C. En fait, l'équipe de Sachtler [15, 20, 21] a montré que la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol est limitée en dessous de 300°C car les nitrates sont peu réactifs avec le réducteur avant cette température. Ceci implique que l'acétaldéhyde peut être formé par oxydation (avec O<sub>2</sub>) de l'éthanol sur le catalyseur à 250°C, mais que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les nitrites / nitrates est bien moins active. A 300°C par contre, cette réaction est activée. Ensuite au dessus de 300°C, la SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde est activée, ce qui explique la diminution du rendement en

CH<sub>3</sub>CHO observée.

En conclusion, les deux paramètres limitant la formation d'azote en EtOH-SCR à 150°C et 250°C sont dans un premier temps la présence de paires acides-bases de Lewis en surface de l'alumine, puis dans un deuxième temps l'activation des nitrates et leur réaction avec l'éthanol sur le catalyseur.

### V.3.3.5. Formation de N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température

Ensuite, la formation d'azote et d'ammoniac en EtOH-SCR à partir de 300°C a été étudiée plus en détail. Afin de mettre en avant la participation de l'acétaldéhyde dans la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, les formations des produits nitrés observées pendant les réactions de EtOH-SCR et de CH<sub>3</sub>CHO-SCR ont été mis en regard, lorsque ces réactions sont effectuées en absence d'eau (réducteur + NO + O<sub>2</sub>) ou bien en présence d'eau (réducteur + NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O).

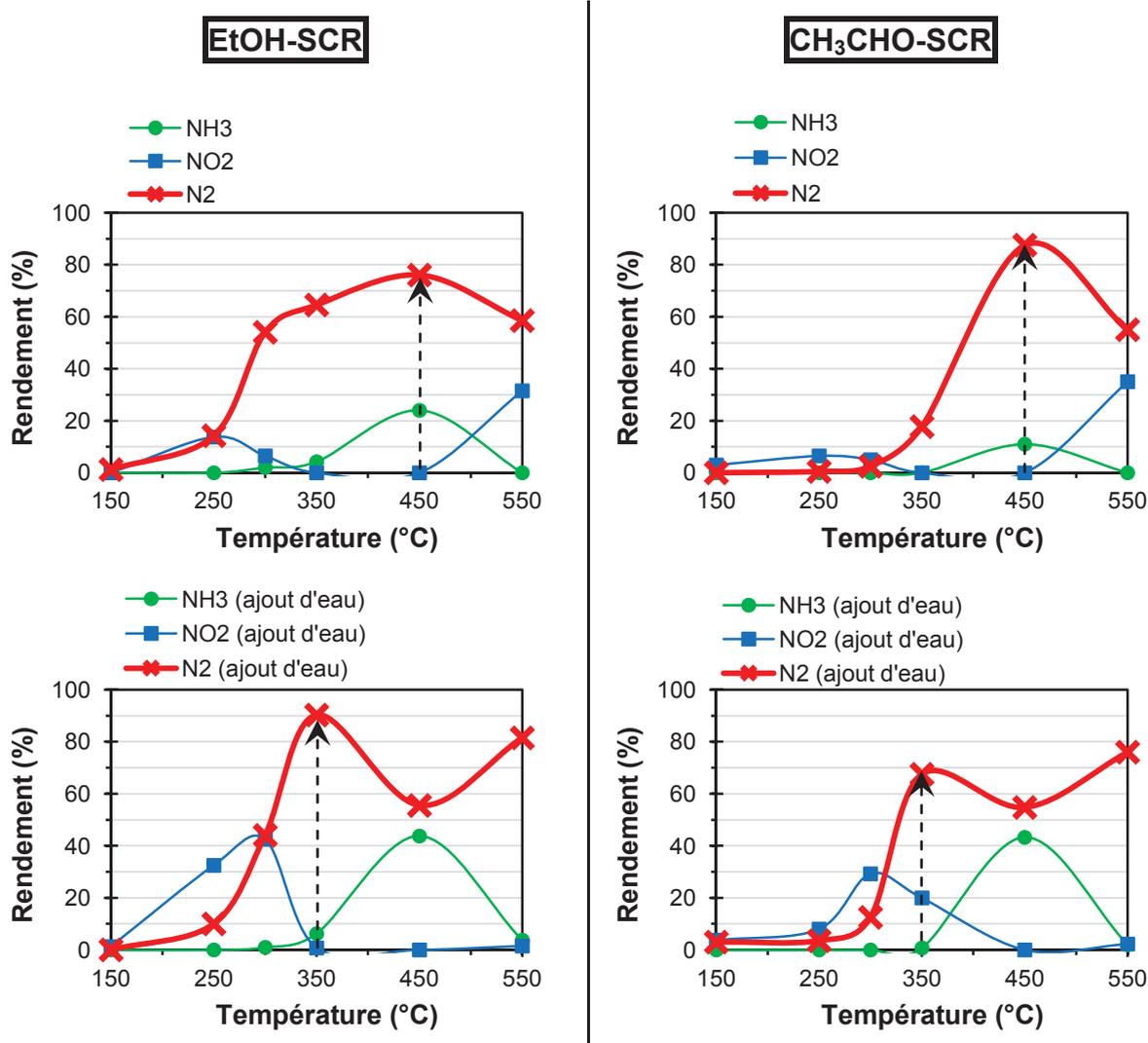


Figure 12 : Comparaison des formations des produits azotés au cours des réactions de EtOH-SCR et de CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en présence d'eau ou non.

La Figure 12 met en évidence les comportements similaires (en formation de produits azotés) que présentent les réactions de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol ou l'acétaldéhyde à partir de 300°C. L'ajout ou non d'eau permet de souligner ces ressemblances.

**En absence d'eau**, la formation d'azote est presque nulle à 300°C en CH<sub>3</sub>CHO-SCR, et faible à 350°C (R<sub>N<sub>2</sub></sub> = 18%). Par contre elle est très élevée à 450°C qui est son maximum (R<sub>N<sub>2</sub></sub> = 88%), puis elle diminue à 550°C. En parallèle, la formation d'ammoniac est faible à 450°C (R<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 11%). Le même profil de formation d'azote et d'ammoniac est observé en EtOH-SCR : 450°C est la température où la formation d'azote est maximale, tandis que celle d'ammoniac est limitée (R<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 24%).

**En présence d'eau**, le maximum de formation d'azote se situe cette fois-ci à 350°C en CH<sub>3</sub>CHO-SCR (R<sub>N<sub>2</sub></sub> = 68%), et la formation d'ammoniac est importante à 450°C (R<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 43%). De nouveau, un profil similaire est observée en EtOH-SCR : le maximum de formation d'azote se situe également à 350°C (R<sub>N<sub>2</sub></sub> = 90%), et la formation d'ammoniac est importante à 450°C (R<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 44%).

#### *V.3.3.5.a. Formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Cette étude permet de compléter le schéma de formation d'azote proposé en EtOH-SCR sur l'alumine dans la partie V.2.3 :

1. Entre 150°C et 300°C, la formation d'azote est uniquement due à la réaction entre l'éthanol et des nitrites / nitrates de surface de l'alumine. Cette réaction conduit à la formation d'acétaldéhyde en parallèle.
2. Entre 300°C et 550°C, la formation d'azote est due dans un premier temps à la réaction décrite ci-dessus, puis l'acétaldéhyde peut réagir avec des nitrates monodentés dans la suite du lit catalytique pour conduire à la formation d'azote.

#### *V.3.3.5.b. Formation d'ammoniac en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En ce qui concerne la formation d'ammoniac, il a été montré dans le chapitre IV que cette dernière est due dans un premier temps à la formation d'espèces –NCO à l'interface entre une paire acide-base de Lewis de l'alumine et un cluster d'argent (*cf.* chapitre IV, Figure 22), soient les mêmes sites que ceux proposés pour la formation d'azote par réaction de l'éthanol avec des nitrites / nitrates. Ces espèces –NCO sont formées par réaction d'espèces acétates (acétaldéhyde adsorbé en surface de l'alumine) avec des nitrates monodentés. Il est proposé

que la formation d'ammoniac en EtOH-SCR soit due à cette réaction, et qu'elle nécessite donc dans un premier temps que l'éthanol soit converti en acétaldéhyde.

### V.3.3.5.c. Réaction de SCR des $\text{NO}_x$ par l'éthanol à $550^\circ\text{C}$

Enfin il est important de rappeler que l'éthylène est également capable de réagir avec les nitrates monodentés sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour conduire à la formation d'azote, mais uniquement à  $550^\circ\text{C}$ . Il est toutefois difficile de déterminer quelles sont les réactions qui ont lieu à cette température en EtOH-SCR, dans la mesure où la réaction est active dans un premier temps en phase gaz en amont du lit catalytique (cf. Figure 1), et conduit à la formation de  $\text{NO}_2$  (en forte proportion) et d'azote. Ensuite, les  $\text{NO}_x$  peuvent réagir sur l'alumine avec l'éthanol, ou bien l'acétaldéhyde et l'éthylène dans la mesure où ces derniers sont également formés en phase gaz.

En conclusion, le schéma réactionnel suivant est proposé.

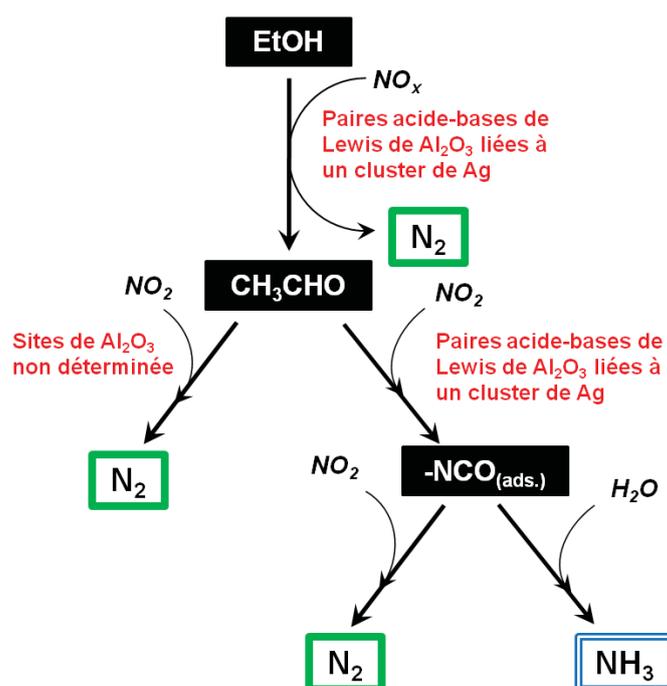


Figure 13 : Schéma illustrant les voies de formation de l'azote (et d'ammoniac) en EtOH-SCR.

Dans la partie suivante, les résultats obtenus dans ce chapitre et le précédent (chapitre IV) ont été mis en regard avec les activités catalytiques d'une partie des catalyseurs de type  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  étudiés dans le chapitre III. Il est important de noter que des différences d'activités sont observées entre  $\text{Ag}/\text{A}(1)$  et le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (même catalyseur, seul le nom change) utilisé au cours des tests des chapitre IV et V. Ces différences se justifient dans la mesure où

les tests catalytiques présentés dans le chapitre III (présentant le catalyseur Ag/A(1) entre autre) sont effectués avec des catalyseurs fraîchement préparés, qui n'ont pas vu de mélange réducteur. Par contre le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chapitre IV et V) voit plusieurs mélanges réactionnels (EtOH seul, EtOH + O<sub>2</sub>, EtOH + H<sub>2</sub>O, etc.) avant de voir le mélange réactionnel complet, ce qui entraîne une modification de son état de surface initial. Les tests présentés dans le chapitre IV et V ont toutefois été effectués plusieurs fois jusqu'à obtenir un résultat reproductible, afin de s'assurer que l'état de surface du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit stabilisé.

## **V.4. Mécanisme EtOH-SCR appliqué aux catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés ou non.**

Dans le chapitre III, la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol a été étudiée dans un premier temps sur cinq catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont le support alumine provient de différentes voies de synthèse. Trois de ces catalyseurs sont présentés ici, choisis pour leur différence d'activité catalytique : Ag/A(1), Ag/A(2) et Ag/A(5). Ensuite, des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont le support a été modifié par des ajouts de métaux de transitions (Mn, Fe, Ti ou Zn) ont été préparés. La modification du support a été obtenue en adaptant la méthode de synthèse sol-gel de l'alumine A(1). Les modes de synthèses détaillés sont décrits dans le chapitre II (*cf.* §II.1.1). Un gain en formation d'azote (par rapport au catalyseur de référence Ag/A(1)) a été obtenu en dessous de 350°C avec plusieurs catalyseurs modifiés avec le zinc : trois de ces catalyseurs sont également présentés ici : Ag/Zn33, Ag/Zn33C800 et Ag/Zn33C1000. Finalement, des catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été testés en EtOH-SCR. Un gain en formation d'azote a été obtenu à 250°C avec le catalyseur Ag-Ru(0,5wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : celui-ci sera donc étudié en détail dans cette partie, en parallèle avec un catalyseur bimétallique peu actif : Ag-Cu(0,5wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **V.4.1. Catalyseurs argent supporté sur trois $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> différentes**

Dans un premier temps, trois des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont le support alumine provient de différentes voies de synthèse (*cf.* §III.1.2) ont été étudiés en prenant en compte les résultats des chapitres IV et V.

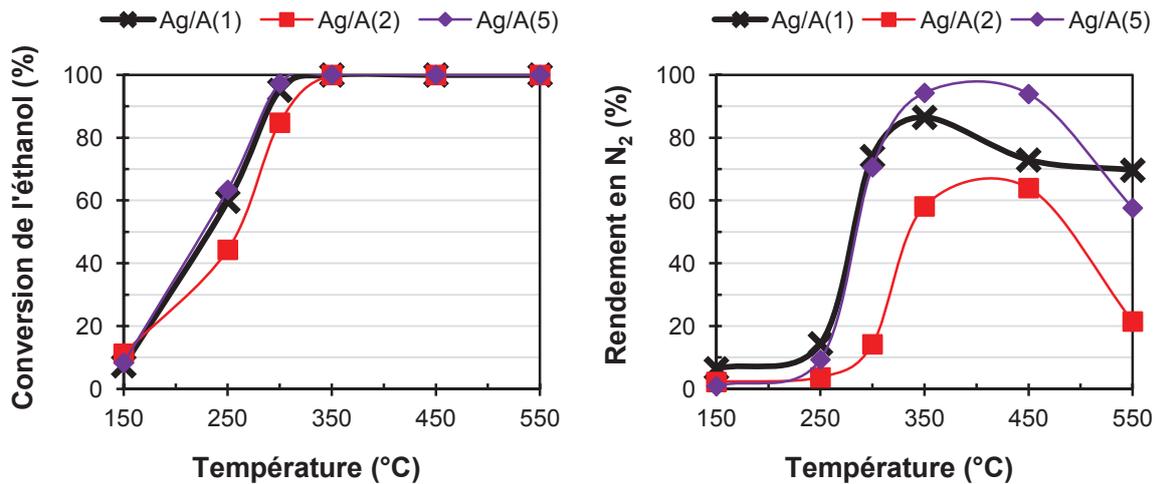


Figure 14 : Influence du support alumine sur l'activité EtOH-SCR. Conversion de l'éthanol et rendement en azote.

Premièrement, la Figure 14 montre que quelque soit l'alumine utilisée, l'activation de l'éthanol est très faible à 150°C. A 250°C, l'éthanol est activé mais la formation d'azote reste inférieure à 20% pour les trois catalyseurs. La Figure 15 ci-dessous montre que l'acétaldéhyde est effectivement formé à 250°C, ce qui supporte la conclusion précédente montrant que la réaction entre NO et l'éthanol conduisant à la formation d'azote et d'acétaldéhyde est peu active à 250°C.

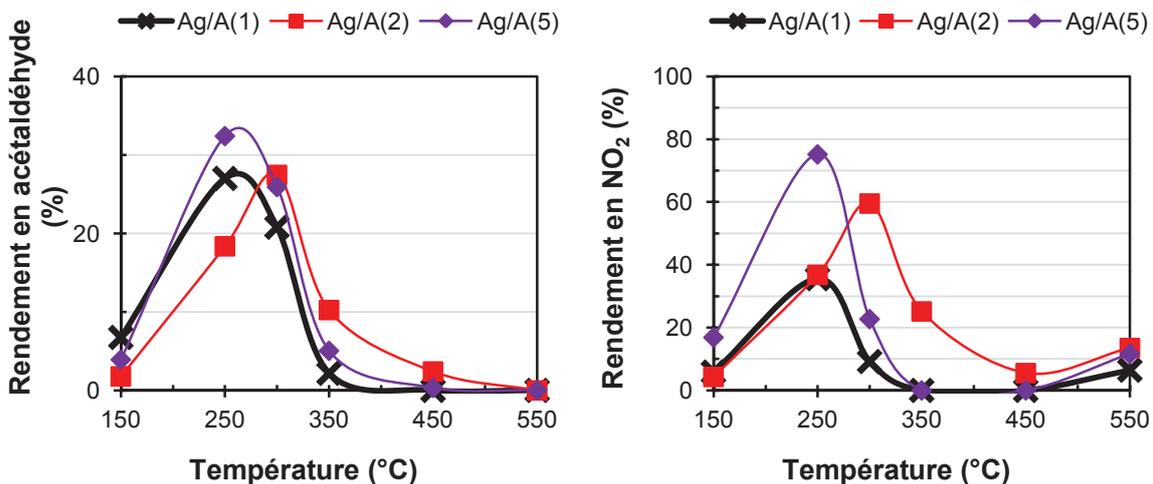


Figure 15 : Influence du support alumine sur l'activité EtOH-SCR. Rendements en acétaldéhyde et NO<sub>2</sub>.

A partir de 300°C, l'acétaldéhyde peut réagir avec NO<sub>2</sub> pour conduire à la formation d'azote. Il est intéressant de noter que dans le cas du catalyseur Ag/A(2), le rendement en azote est très faible jusqu'à 300°C, et augmente à partir de cette température. Les émissions d'acétaldéhyde

et de NO<sub>2</sub> diminuent en parallèle à cette température, ce qui semble indiquer que ce catalyseur est actif en SCR des NO<sub>x</sub> par l'acétaldéhyde, mais ne l'est pas en formation d'azote par réaction de NO avec l'éthanol. Il a en effet été montré précédemment que la formation d'azote à T < 300°C en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. V.3.3) est uniquement due à la réaction entre l'éthanol et les nitrites/nitrates de surfaces, conduisant à la formation d'azote et d'acétaldéhyde.

Les caractérisations de ces catalyseurs (cf. §III.1.2.1) ont montré qu'il n'y a pas de lien entre la surface spécifique développée par ces catalyseurs, la structure cristalline des alumines ou la taille des particules d'argent et l'activité observée en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol. Par contre, des différences d'acidité ont été observées entre ces alumines (acidité de Lewis). Il a alors été proposé que ces différences d'acidités soient en partie responsables des différences d'activité catalytiques observées ; ceci confirme les conclusions des chapitre IV et V, qui montrent que la formation d'azote (et d'acétaldéhyde) par réaction de l'éthanol avec les NO<sub>x</sub> est effectuée sur des sites acides/bases de Lewis.

#### V.4.2. Catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par des ajouts de zinc

Ensuite, les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont le support alumine a été modifiée avec 33% atomique de zinc puis calciné à 600°C (Ag/Zn33), 800°C (Ag/Zn33C800) ou 1000°C (Ag/Zn33C1000) ont été étudiés (cf. §III.2.4).

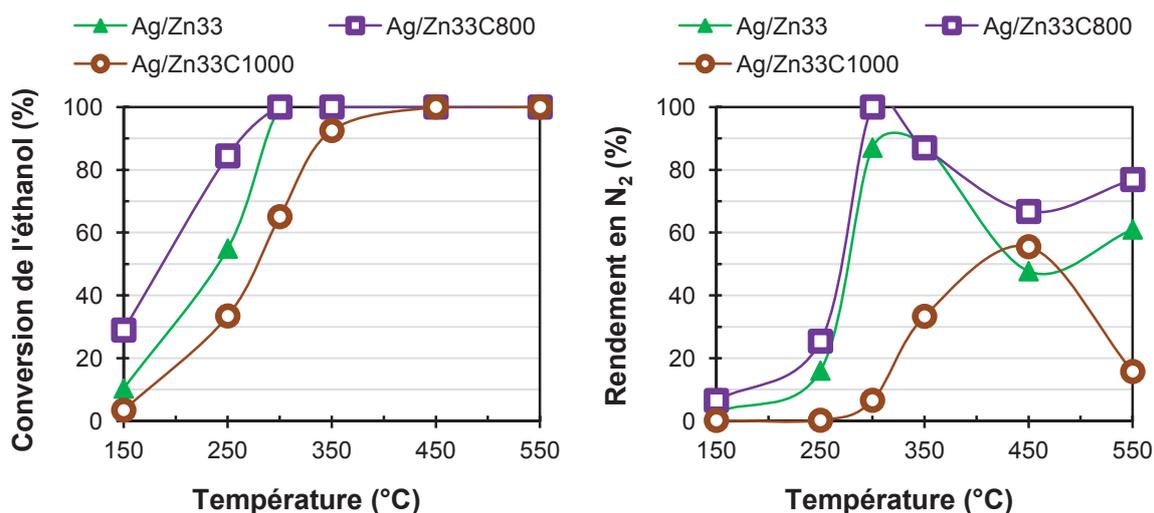


Figure 16 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 33% atomique de zinc et calcinés à 600°C, 800°C ou 1000°C. Conversion de l'éthanol et rendement en azote.

La Figure 16 montre que la différence de rendement en azote à basse température (T < 300°C)

observée sur les catalyseurs suit la même tendance que la conversion de l'éthanol (Ag/Zn33C800 > Ag/Zn33 > Ag/Zn33C1000) : ceci montre que l'activation de l'éthanol sur les sites acides-bases de Lewis de l'alumine a un rôle sur la formation d'azote à basse température.

Ensuite, la Figure 17 met en avant l'importance de l'acétaldéhyde dans le mécanisme de formation d'azote en EtOH-SCR et CH<sub>3</sub>CHO-SCR (cf. V.3.3) : les catalyseurs actifs en formation d'azote produisent de l'acétaldéhyde à T < 300°C (réaction entre NO et l'éthanol conduisant à former N<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CHO), mais le consomment à plus haute température (réaction entre NO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CHO conduisant à la formation de N<sub>2</sub>). Le catalyseur Ag/Zn33C800 est actif car il forme de l'acétaldéhyde à basse température, et le consomme entièrement dès 300°C. Par contre Ag/Zn33C1000 est peu actif car il forme peu d'acétaldéhyde à basse température, et ne le consomme totalement qu'à 550°C.

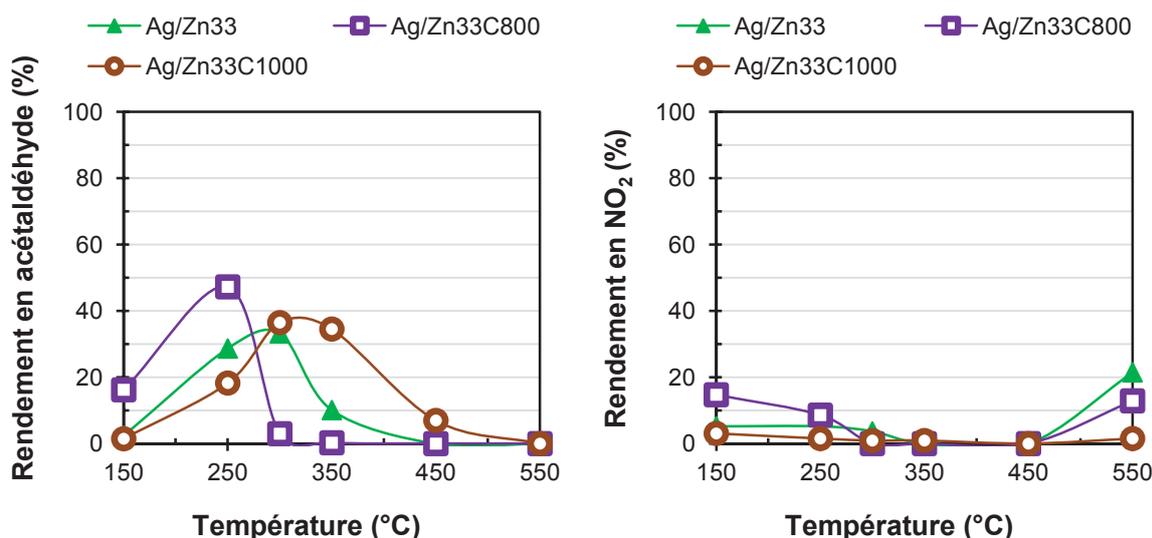


Figure 17 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 33% atomique de zinc et calcinés à 600°C, 800°C ou 1000°C. Rendements en acétaldéhyde et en NO<sub>2</sub>.

Ensuite, ces catalyseurs n'émettent que très peu de NO<sub>2</sub> entre 150°C et 350°C par rapport aux catalyseurs de type Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température (cf. Figure 15), ce qui semble indiquer que le support a une influence sur la désorption des NO<sub>2</sub> formés sur l'argent. Par rapport au schéma présenté dans le chapitre précédent (cf. chapitre IV, Figure 6), ceci indiquerait que les espèces nitrates formées sur l'argent serait situées de préférence à l'interface Ag / support. Enfin, ces trois catalyseurs présentent un rendement en ammoniac très différent. La Figure 18 montre que Ag/Zn33C1000 forme très peu d'ammoniac, mais cela se justifie dans la mesure où il est beaucoup moins actif en réduction des NO<sub>x</sub> que les autres catalyseurs. Quant au

catalyseur Ag/Zn33C800, il est possible qu'il forme moins d'ammoniac que Ag/Zn33 car il est plus actif en formation d'azote par réaction de NO avec l'éthanol dans un premier temps (réaction illustrée par l'activité en formation d'azote à  $T < 300^{\circ}\text{C}$ ). Dans ce cas, la quantité de NO<sub>x</sub> pouvant réagir avec l'acétaldéhyde pour former de l'azote et de l'ammoniac dans la suite du lit catalytique est moins importante.

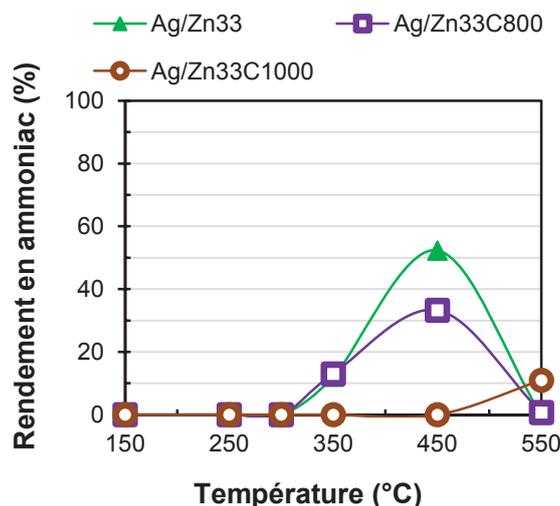
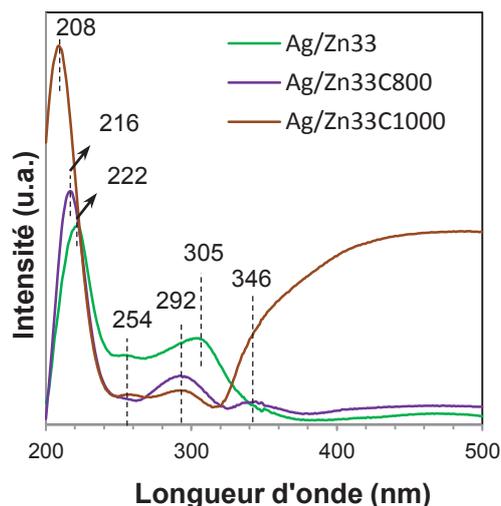


Figure 18 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 33% atomique de zinc et calcinés à 600°C, 800°C ou 1000°C. Rendement en ammoniac.

Dans le chapitre III, ces catalyseurs ont été caractérisés par l'intermédiaire de différentes techniques expérimentales. Dans un premier temps, la phase métallique a été étudiée sur ces trois catalyseurs. Il a été observé par MET et UV-Visible (*cf.* II.4.2) des différences de taille de population de particules d'argent en surface de ces trois catalyseurs modifiés avec le zinc. Toutefois, la littérature met en avant le rôle des espèces Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> dans la formation d'azote en EtOH-SCR [6-12]. Dans les mécanismes de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol ou l'acétaldéhyde, il a de plus été proposé (en accord avec la littérature) que les sites actifs en formation d'azote par réaction du réducteur avec les NO<sub>x</sub> sont des paires acides-bases de Lewis, proches d'un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>. Or, les analyses par UV-Visible des catalyseurs représentées Figure 19 montrent que les bandes correspondant à ces espèces Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> ( $\lambda = 254$  et  $292$  nm) sont très proches pour les catalyseurs Ag/Zn33C800 (très actif) et Ag/Zn33C1000 (peu actif). Ces espèces étant toutefois présentes sur les trois catalyseurs, ces dernières ne doivent pas limiter la réaction de SCR dans le cas présent.



$\lambda$ (nm)	Attribution	Références
< 250	Ions Ag <sup>+</sup>	[22-26]
254 et 292	Clusters Ag <sub>n</sub> <sup>δ+</sup> , n ≤ 8	[8, 27-31]
305	Grosse particule et film de Ag <sup>0</sup> (taille ?)	[24]
346	Clusters Ag <sub>n</sub> , n ≤ 8	[27-30, 32]
> 390	Phénomène de résonance des plasmons de surface (SPR) de nanoparticules ou agrégats de Ag <sup>0</sup> de taille > à 10 nm	[24, 31, 33]

Figure 19 : Spectres UV-Visibles des catalyseurs Ag/Zn33, Ag/Zn33C800 et Ag/Zn33C1000, en parallèle avec l'attribution des bandes. Les spectres sont obtenus en prenant comme ligne de base le support respectif de chaque catalyseur (les spectres concernent donc l'argent).

Ensuite, l'influence du support sur les résultats catalytiques a été regardée plus en détail. Les catalyseurs Ag/Zn33, Ag/Zn33C800 et Ag/Zn33C1000 présentent tous la structure spinel aluminat de zinc. Les tailles des cristallites de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été déterminées pour ces trois échantillons : il a été montré que cette taille augmente avec la température de calcination du support (600°C : Zn33 ; 800°C : Zn33C800 ; 1000°C : Zn33C1000), mais aucun lien n'a pu être établi entre ce paramètre et la formation d'azote. Finalement, les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs ont été étudiées par adsorption de CO<sub>2</sub> ou pyridine suivie par infrarouge (*cf.* III.2.4.3). Il a été montré que ces catalyseurs ne présentent pas de différences significatives au niveau de leurs sites oxygènes basiques ; par contre, des différences importantes ont été observées au niveau de leur acidité de Lewis. Bien qu'aucun lien direct n'ait pu être établi entre l'acidité de Lewis et la formation d'azote, il semble clair que ces sites participent dans le mécanisme de formation d'azote, en accord avec les conclusions des chapitres IV et V. Il a de plus été montré au cours du chapitre III que les sites acides de Lewis faibles (Al<sub>VI</sub>) sont responsables de la formation d'ammoniac ; or, la formation d'ammoniac passe dans un premier temps par la formation d'espèces -NCO, qui sont les intermédiaires

d'une des voies de formation d'azote en CH<sub>3</sub>CHO-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### V.4.3. Catalyseurs bimétalliques Ag-X(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = Cu et Ru)

Finalement, le cas des catalyseurs bimétalliques Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés par ajout de 0,5% massique de ruthénium et de cuivre (*cf.* §III.5) a été étudié.

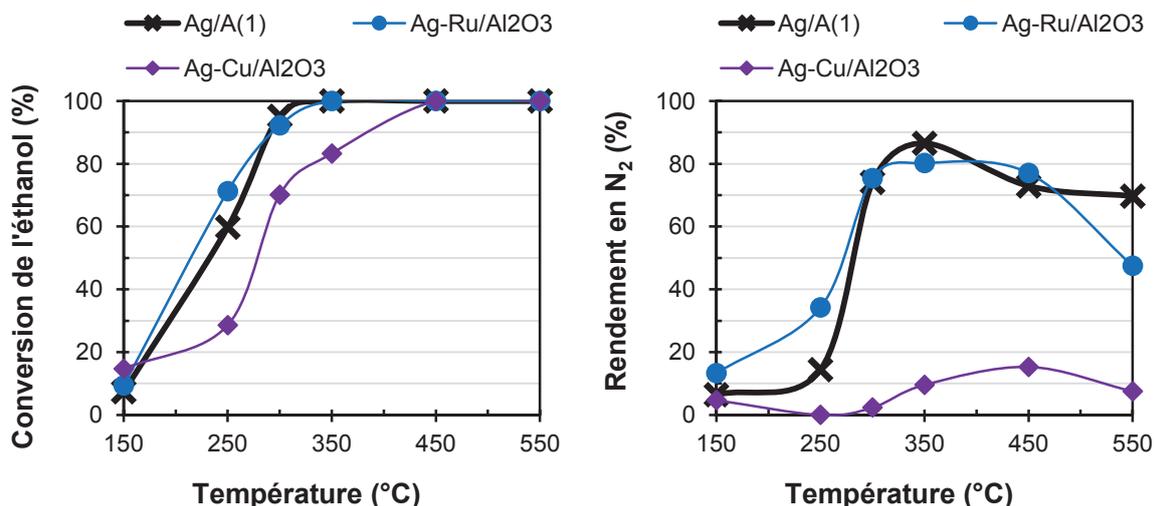


Figure 20 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 0,5% massique en cuivre ou en ruthénium. Conversion de l'éthanol et rendement en azote.

La Figure 20 montre qu'il semble toujours y avoir un lien entre la conversion de l'éthanol et le rendement en azote à  $T < 300^{\circ}\text{C}$  ; de même entre la formation d'azote et l'émission d'acétaldéhyde (Figure 21) citée dans la partie précédente. Le gain en formation d'azote à  $250^{\circ}\text{C}$  avec Ag-Ru(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toutefois important (20 points de conversion par rapport à Ag/A(1)) et ne peut pas s'expliquer par la formation d'acétaldéhyde représentée Figure 21, qui est similaire entre les deux catalyseurs. Le gain en formation d'azote à  $250^{\circ}\text{C}$  serait donc dû uniquement à une réaction liée au ruthénium, de nature non déterminée. Il est toutefois possible que le ruthénium active la réaction entre les NO<sub>x</sub> et l'éthanol (puisque ce paramètre est limitant à  $250^{\circ}\text{C}$ ), en activant les nitrates formés sur l'argent par exemple (qui empoisonnent les sites actifs du catalyseur à cette température). Cela n'a toutefois pas pu être mis en évidence. Ensuite, l'ajout de cuivre inhibe presque totalement la formation d'azote sur Ag/A(1). Ceci est inattendu dans la mesure où ce dernier active l'éthanol, et conduit à la formation d'acétaldéhyde. Il est toutefois intéressant de noter que l'ajout de cuivre inhibe totalement l'émission de NO<sub>2</sub> sur le catalyseur, même à basse température. NO<sub>2</sub> se formant sur l'argent à cette température, et certainement à l'interface Ag / alumine, il est possible que Cu recouvre les sites d'adsorption de NO et NO<sub>2</sub>, *i.e.* les paires acides/bases de Lewis, ou tout

du moins qu'il influe sur leur réactivité. Ces sites étant très importants pour la réaction de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol dans la mesure où ils permettent de faire réagir les NO<sub>x</sub> avec le réducteur (éthanol ou acétaldéhyde) en phase adsorbée, ceci expliquerait pourquoi le cuivre inhibe la réaction de SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

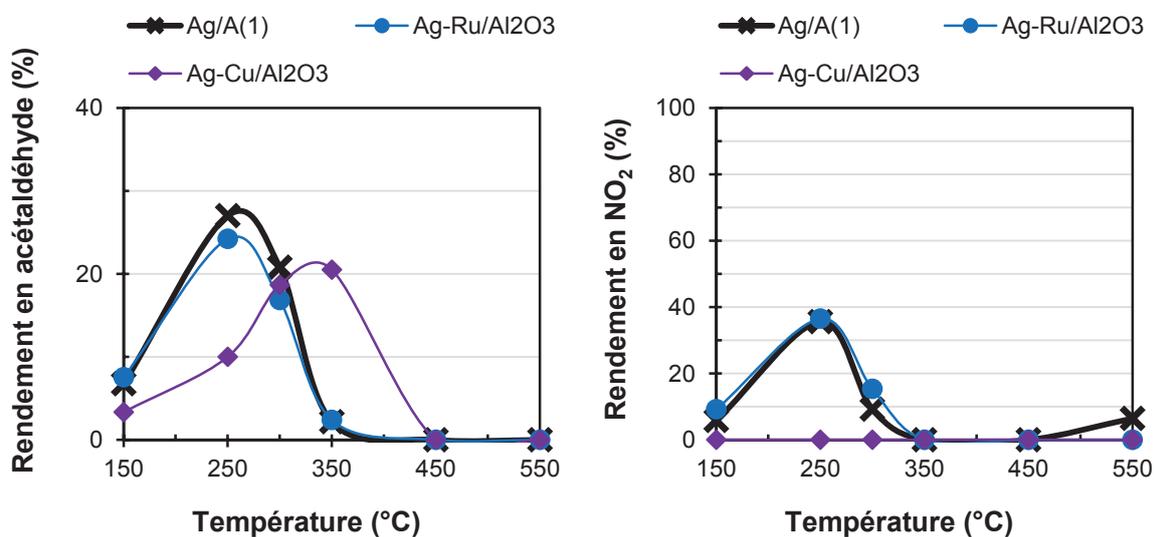


Figure 21 : Tests de SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés avec 0,5% massique en cuivre ou en ruthénium. Rendements en acétaldéhyde et en NO<sub>2</sub>.

## Conclusions

Cette étude a montré que l'éthanol peut réagir avec des nitrites / nitrates avant 300°C pour conduire à la formation d'azote, ce qui n'est pas le cas de l'acétaldéhyde et de l'éthylène. La formation d'azote en dessous de 300°C est donc uniquement liée à la réaction de ces espèces azotées avec l'éthanol. Il est proposé que dans un premier temps, cette réaction soit limitée par l'activation de l'éthanol sur des sites actifs de l'alumine, qui sont vraisemblablement des paires acides-bases de Lewis de l'alumine. Ces sites sont créés par déshydratation de l'alumine, qui débute autour de 250°C. Ceci explique pourquoi l'activité des catalyseurs de type Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très faible à 150°C. Dans un deuxième temps, la réaction entre les NO<sub>x</sub> et l'éthanol est limitée par la température : les nitrates ne réagissent que peu avec l'éthanol avant 300°C, ce qui explique pourquoi l'activité en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol est limitée à 250°C, alors que l'éthanol est activé sur l'alumine à cette température. Ces nitrates sont formés sur l'argent, qui favorise ainsi la réaction entre les NO<sub>x</sub> et l'éthanol à basse température. En absence d'argent, des espèces nitrites se forment sur l'alumine, mais en faible quantité : ceci limite la réaction de SCR sur le support seul.

A 300°C, la réaction entre l'éthanol et les NO<sub>x</sub> est active, et conduit à la formation d'acétaldéhyde et d'azote. Cependant à cette température, l'acétaldéhyde est également capable de réagir avec NO<sub>2</sub> pour conduire à la formation d'azote. Il s'avère donc difficile de savoir dans quelle mesure l'azote formé provient de la formation d'acétaldéhyde, et / ou de sa consommation. A 350°C et 450°C, il est proposé que la formation d'ammoniac soit liée à la réaction de l'acétaldéhyde avec NO<sub>2</sub> conduisant à la formation d'espèces isocyanates, sur des paires acides-bases de l'alumine liées à un cluster d'argent.

Ensuite à 550°C, il est proposé que la baisse de formation d'azote soit liée à une stabilité relative des nitrates et des acétates en surface de l'alumine, ce qui limite leur réaction en phase adsorbée. Il est toutefois difficile de s'exprimer sur la stabilité de l'éthanol à cette température.

- [1] H. Pines, W.O. Haag, *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960) 2471-2483.
- [2] J.E. Dabrowski, J.B. Butt, H. Bliss, *Journal of Catalysis* 18 (1970) 297-314.
- [3] S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 367-372.
- [4] X.L. Zhang, H. He, H.W. Gao, Y.B. Yu, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71 (2008) 1446-1451.
- [5] W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Bliet, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 208-218.
- [6] F. Thibault-Starzyk, E. Seguin, S. Thomas, M. Daturi, H. Arnolds, D.A. King, *Science* 324 (2009) 1048-1051.
- [7] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Applied Catalysis B-Environmental* 44 (2003) 67-78.
- [8] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 368-376.
- [9] P. Sazama, L. Capek, H. Drobna, Z. Sobalik, J. Dedecek, K. Arve, B. Wichterlova, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 302-317.
- [10] B. Wichterlova, P. Sazama, J.P. Breen, R. Burch, C.J. Hill, L. Capek, Z. Sobalik, *Journal of Catalysis* 235 (2005) 195-200.
- [11] R. Burch, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 5483-5500.
- [12] K. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 950-959.
- [13] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [14] U. Bentrup, M. Richter, R. Fricke, *Applied Catalysis B-Environmental* 55 (2005) 213-220.
- [15] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 100-110.
- [16] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eranen, F. Klingstedt, L.E. Lindfors, *Topics in Catalysis* 30 (2004) 19-25.
- [17] J.P. Breen, R. Burch, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 53-58.
- [18] K. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 402-409.
- [19] S.T. Korhonen, A.M. Beale, M.A. Newton, B.M. Weckhuysen, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 885-896.
- [20] Y. Yeom, M. Li, A. Savara, W. Sachtler, E. Weitz, *Catalysis Today* 136 (2008) 55-63.
- [21] Y.H. Yeom, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 413-427.
- [22] J. Texter, J.J. Hastrelter, J.L. Hall, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 4690-4693.
- [23] M. Matsuoka, E. Matsuda, K. Tsuji, H. Yamashita, M. Anpo, *Chemistry Letters* (1995) 375-376.
- [24] A.N. Petryakov, A.A. Davydov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 74 (1995) 195-199.
- [25] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [26] B. Inceesungvorn, J. López-Castro, J.J. Calvino, S. Bernal, F.C. Meunier, C. Hardacre, K. Griffin, J.J. Delgado, *Applied Catalysis A-General* 391 (2011) 187-193.
- [27] P. Mulvaney, A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 4182-4188.
- [28] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 4657-4664.
- [29] E. Gachard, J. Belloni, M.A. Subramanian, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996)

867-870.

[30] J. Michalik, J. Sadlo, T. Kodaira, S. Shimomura, H. Yamada, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 232 (1998) 135-137.

[31] Z.J. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 313-327.

[32] A. Satsuma, J. Shibata, A. Wada, Y. Shinozaki, T. Hattori, *Studies in Surface Science and Catalysis* 145 (2002) 235-238.

[33] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B-Environmental* 36 (2002) 287-297.

---

## Conclusion générale

---



## Conclusion générale

---

L'objectif principal de cette étude était d'améliorer l'activité en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dessous de 300°C, dans l'optique d'une application en traitement des gaz d'échappement de moteur Diesel. Le présent manuscrit peut être divisé en deux parties : la première partie (**chapitre III**) présente les modifications effectuées sur le catalyseur de référence Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'élargir sa fenêtre d'activité vers les basses températures. La deuxième partie (**chapitres IV et V**) est axée sur le mécanisme réactionnel de la SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, et tente de montrer pourquoi augmenter l'activité des catalyseurs en dessous de 300°C est difficile.

Des études préliminaires ont été conduites dans le chapitre III, avant de s'intéresser à la modification du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans un premier temps, la méthode d'imprégnation de l'argent sur l'alumine a été étudiée et optimisée. Il a été montré qu'effectuer l'imprégnation de l'argent en utilisant l'éthanol comme solvant conduit à une meilleure activité en EtOH-SCR, par rapport à une imprégnation « classique » utilisant l'eau comme solvant. Dans un deuxième temps, cinq alumines gamma de provenances différentes ont été sélectionnées. Deux de ces alumines ont été synthétisées au laboratoire : l'une par voie sol-gel, et l'autre par précipitation. Les trois alumines restantes sont commerciales. Il a été montré que ces alumines seules (sans argent) sont actives en SCR des NO<sub>x</sub> par l'éthanol, mais surtout que leurs activités respectives sont différentes. Il a ensuite été montré que l'ajout d'argent sur ces alumines permet d'en améliorer significativement l'activité à basse température, mais que l'activité EtOH-SCR observée entre ces catalyseurs est de nouveau différente. Afin de déterminer le(s) paramètre(s) intervenant dans la réaction catalytique, ces différents catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales. Dans un premier temps, la phase métallique a été examinée. Les mêmes populations de taille de particules d'argent ont été observées sur les cinq catalyseurs, ce qui a permis de conclure que la phase métallique n'est pas directement responsable des différences d'activité dans le cas de ces catalyseurs. Ensuite, le support a été étudié. Plusieurs paramètres ont ainsi été écartés, tel que la structure cristalline dans la mesure où ces cinq alumines présentent la même structure  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La surface spécifique et le diamètre de pore ont également été écartés : bien que ces cinq alumines présentent des propriétés texturales différentes, aucun lien n'a pu être mis en évidence entre ces paramètres et l'activité catalytique. Finalement, l'acido-basicité des supports a été examinée. Il a été montré que la basicité de Lewis de ces supports ne varie pas,

mais que leurs groupements hydroxydes (acides et basiques) et leur acidité de Lewis varient légèrement. Il a alors été proposé que les différences observées en test catalytiques soient dus aux propriétés acides-bases des catalyseurs. Il a ensuite été montré que ces alumines possèdent différentes impuretés non contrôlées (Ti, Fe, Si, Na,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) provenant de leur méthode de synthèse respective, qui peuvent être responsables des différences d'acido-basicité observées entre les catalyseurs. C'est pourquoi dans une deuxième partie, des ajouts contrôlés d'éléments ont été effectués sur l'alumine.

Dans un premier temps, des d'éléments basiques (Ba, La, Mg) ou acide (Ti) ont été ajoutés par imprégnation classique sur le catalyseur le plus actif en EtOH-SCR, dont l'alumine est de provenance commerciale. Ces ajouts d'éléments s'échelonnent entre 20%pds et 0,1%pds. L'élément est ajouté sur l'alumine avant de procéder à l'imprégnation de l'argent. Il a été montré que ces ajouts en surface du catalyseur diminuent l'activité catalytique, probablement dû à un recouvrement des sites actifs par l'élément déposé, ainsi qu'à un empoisonnement des sites acides ou basiques de l'alumine en fonction de l'élément ajouté (acide ou basique). Ensuite, des supports fournis par Rhodia de nature acide ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifié avec 11%pds de  $\text{SiO}_2$ ) ou basique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifiée avec 4%pds de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ont été imprégnés avec Ag puis testés. Aucun de ces catalyseurs n'a montré d'activité équivalente aux cinq catalyseurs Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui montre de nouveau que l'activité EtOH-SCR dépend du support utilisé.

Une deuxième solution a alors été envisagée pour améliorer l'activité du catalyseur Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec pour objectif de ne pas supprimer le caractère amphotère (acide/base) de l'alumine et éviter d'empoisonner les sites actifs du support. Les propriétés acido-basiques de l'alumine préparée par voie sol-gel au laboratoire ont été variées en modifiant l'environnement structural de ses sites actifs. Pour cela, différents métaux de transition (Ti, Fe, Mn ou Zn) ont été incorporés à différentes concentrations dans la matrice de l'alumine. Ces métaux de transition ont été ajoutés lors de la synthèse de l'alumine sol-gel par cohydrolyse. Plusieurs catalyseurs ont alors été préparés, présentant des activités très différentes. Il a été remarqué que les supports amorphes (supports alumines modifiés avec 10%at de Mn ou Fe, supports alumines modifiés 20%at et 33%at de Ti) imprégnés avec Ag ne sont pas actifs en EtOH-SCR, contrairement aux supports présentant la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (support alumine modifié avec 10%at de Ti) et/ou  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (support alumine modifié avec 10%at de Zn). Ceci montre que la structure cristalline est très importante pour que la réaction entre l'éthanol et les  $\text{NO}_x$  ait lieu. Il est proposé que les supports présentant la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  possèdent des sites

d'adsorption de l'éthanol et des  $\text{NO}_x$  proches, tels que les paires acides/bases de Lewis, qui favorisent la réaction entre ces deux réactifs conduisant à la formation de  $\text{N}_2$ .

Ensuite, l'ajout de zinc dans la matrice de l'alumine a été étudié plus en détail. En effet, des ajouts de 20% et 33% atomique en zinc, ainsi que l'augmentation de la température de calcination du support modifié avec 33% atomique de zinc de 600°C à 800°C a permis d'augmenter l'activité du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de référence à 250°C, et surtout à 300°C. Les catalyseurs ont alors été caractérisés par différentes techniques expérimentales. L'analyse de la phase métallique a montré que ces catalyseurs possèdent des tailles de population de particules d'argent différentes ; ils présentent de plus les mêmes espèces ioniques  $\text{Ag}^+$  ou cluster  $\text{Ag}_n$  ou  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ , mais avec des concentrations différentes. Cependant, aucune de ces propriétés n'a montré de lien direct avec la réduction des  $\text{NO}_x$  en azote en EtOH-SCR. Les supports ont alors été examinés plus en détail. Les alumines modifiées avec le zinc présentent à la fois la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , ainsi que des propriétés texturales différentes (surface spécifique, diamètre de pore). Toutefois, aucune de ces propriétés n'a montré de lien direct avec l'activité catalytique. L'acido-basicité des catalyseurs a alors été étudiée : il a été observé que ces catalyseurs ne présentent pas de différences significatives en termes de basicité de Lewis, mais que comme observé avec les cinq alumines étudiées précédemment, leurs groupements hydroxydes (acides et basiques) ainsi que leur acidité de Lewis varient. Les différences sont par contre plus significatives que celles observées avec les alumines. Bien que ces propriétés n'aient pu être liées à la formation d'azote, la densité de sites acides de Lewis des catalyseurs modifiés avec le zinc, ainsi que de certains catalyseurs de type  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (catalyseurs actifs en EtOH-SCR) a pu être corrélée à la formation d'un produit azoté observé en parallèle avec l'azote, lorsque la réduction des  $\text{NO}_x$  devient trop importante : l'ammoniac.

Suite à cette étude, et grâce à l'appui de la littérature, il a été proposé que les sites acides de Lewis faibles  $\text{Al}_{\text{VI}}$  favorisent la formation d'une espèce isocyanate  $-\text{NCO}$  par réaction de l'éthanol avec  $\text{NO}$ , qui peut réagir avec  $\text{NO}_2$  pour conduire à la formation d'azote, mais qui peut également être hydrolysé en ammoniac s'il n'y a plus de  $\text{NO}_2$  présent avec lequel réagir. Les supports possédant une densité de sites  $\text{Al}_{\text{VI}}$  élevées favorisent la transformation de  $\text{NO}$  en  $-\text{NCO}$  plutôt qu'en  $\text{NO}_2$ , et donc favorisent la formation d'ammoniac quand la transformation de  $\text{NO}$  est totale (et déplacée vers la formation de  $-\text{NCO}$ ). Cette formation d'ammoniac pouvant être importante (jusqu'à 50% de rendement en ammoniac à 450°C sur le catalyseur alumine modifié avec 33% atomique de zinc), des solutions ont été envisagées pour

limiter son émission.

Dans un premier temps, un élément acide (Nb) ou basique (Mg), ou bien possédant des propriétés rédox (Ce) a été ajouté par cohydrolyse en plus du zinc lors de la synthèse sol-gel de l'alumine. L'objectif de cette étude est de conserver le gain en formation d'azote à basse température ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ) obtenu avec le zinc, et de limiter en parallèle la formation d'ammoniac au dessus de  $350^{\circ}\text{C}$  par l'ajout d'un second élément. Cependant, aucun des trois catalyseurs préparés n'a permis d'obtenir à la fois un catalyseur actif en formation d'azote à basse température, et dont la formation d'ammoniac à haute température soit limitée. Ceci semble indiquer que ces paramètres sont liés. En effet, il a été montré (dans un premier temps) que la formation de ces deux composés doit passer par la formation d'un intermédiaire commun :  $-\text{NCO}$ . Une deuxième solution a alors été envisagée : placer un second catalyseur derrière  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le catalyseur  $\text{Pt}(1\%\text{pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été choisi, avec pour objectif d'oxyder l'ammoniac en azote. Des résultats intéressants ont été obtenus, dans la mesure où la totalité de l'ammoniac produit sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est transformée sur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en azote majoritairement, mais également en  $\text{NO}$ . L'émission de  $\text{N}_2\text{O}$  n'a pas été observée, ce qui permet de conclure que la solution d'un double-lit catalytique est adaptée pour limiter l'émission d'ammoniac.

Finalement, des catalyseurs bimétalliques ont été préparés, de type  $\text{Ag-X}(0,5\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $X = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Gd}, \text{In}, \text{Sc}$ . Un rendement de 34% en azote a été obtenu avec le catalyseur modifiée avec le ruthénium, soit un gain de 20 points de rendement par rapport au catalyseur de référence  $\text{Ag}/\text{A}(1)$  (alumine préparée par voie sol-gel). Ce résultat est intéressant, dans la mesure où une activité équivalente n'a pas été (à notre connaissance) reportée dans la littérature, dans nos conditions opératoires : présence de 10% d'eau et 10% de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{VVH} = 150\,000\text{ h}^{-1}$ .

Ensuite, les **chapitres IV et V** s'intéressent au mécanisme de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol. Dans la mesure où l'éthanol se transforme en acétaldéhyde, éthylène et  $\text{CO}$  au cours de cette réaction, l'activité de ces derniers en SCR des  $\text{NO}_x$  a été étudiée séparément dans le chapitre IV (ainsi que la réactivité de  $\text{NO}$ ), tandis que la chapitre V se focalise sur l'activité de l'éthanol. L'activité de ces différents composés est étudiée en phase gaz, puis en présence d'alumine et  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La réactivité de ces composés est de plus étudiée en fonction du mélange réactionnel auquel ils sont soumis, afin d'étudier la décomposition puis l'oxydation de l'éthanol en phase gaz par exemple.

La réactivité de  $\text{NO}$  (en absence d'éthanol) est donc étudiée en introduction du chapitre IV.

Les résultats montrent que NO peut être oxydé en NO<sub>2</sub> sur l'alumine (en présence d'oxygène) uniquement à partir de 500°C, ce qui correspond aux températures où l'alumine est active en dissociation de l'oxygène. Il est montré que NO s'adsorbe sur l'alumine sous forme de nitrites pontés ou linéaires. Par contre, NO est oxydé en NO<sub>2</sub> dès 150°C sur l'argent : NO<sub>2</sub> peut alors s'adsorber sur l'alumine sous forme de nitrates pontés, bidentés ou monodentés. Ces nitrates étant toutefois stables sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la présence d'un réducteur est nécessaire pour entraîner leur désorption.

La réactivité de CO a également été étudiée : il a été montré que ce dernier n'est pas actif en SCR des NO<sub>x</sub>, mais qu'il est par contre oxydé sur Ag à 550°C.

Ensuite la réactivité de l'acétaldéhyde a été étudiée. Il a été montré que la réaction de CH<sub>3</sub>CHO-SCR est active en phase gaz (sans catalyseur) dès 450°C, sur l'alumine dès 350°C et sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dès 300°C en présence d'eau. Ensuite, il a été montré (en appui avec la littérature) que l'acétaldéhyde s'adsorbe sous forme d'acétate sur l'alumine, et que ce dernier réagit uniquement avec NO<sub>2</sub> adsorbé sous forme de nitrates monodentés pour conduire à la formation d'azote. Deux voies de formation d'azote ont été identifiées en CH<sub>3</sub>CHO-SCR : la première est liée à un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> proche d'une paire acide-base de Lewis de l'alumine conduisant à la formation de -NCO, qui peut par réaction avec NO<sub>2</sub> former de l'azote ou bien être hydrolysé en ammoniac comme présenté précédemment. Le cluster Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> est proposé car ce dernier est défini dans la littérature comme étant l'espèce argent active en EtOH-SCR, et parce que la littérature propose que la formation de -NCO passe par un pont -CN- entre un cluster d'argent Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> et un site Al<sup>3+</sup>. La paire acide-base de Lewis est choisie car Al<sup>3+</sup> est nécessaire pour la formation de -NCO, et les oxygènes basiques -O<sup>2-</sup> sont nécessaires pour la formation des nitrates monodentés. La seconde voie est uniquement liée à des sites de l'alumine, et conduit à la formation d'azote par un mécanisme non déterminé, mais observé expérimentalement lorsque la réaction a lieu sur l'alumine seule. Il est proposé que cette voie ne conduise pas à la formation d'ammoniac, et donc ne passe pas par la formation de -NCO contrairement au mécanisme proposé ci-dessus. Ce mécanisme se justifie dans la mesure où la réaction de l'acétaldéhyde avec NO<sub>2</sub> est active sur l'alumine seule, et conduit à la formation d'azote. Or, la formation d'ammoniac n'a jamais été observée en EtOH-SCR sur chacun des différents supports testés au cours de la présente thèse, et la littérature montre que la formation de -NCO n'est pas observée lorsque la réaction d'acétates avec NO<sub>2</sub> conduisant à la formation de N<sub>2</sub> sur l'alumine seule est active.

Puis la réactivité de l'éthylène a été étudiée. Ce dernier est actif en SCR des  $\text{NO}_x$  en présence d'eau uniquement à  $550^\circ\text{C}$ , ce qui limite sa participation dans la réaction de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol. Tout comme observé avec l'acétaldéhyde, il est proposé que l'éthylène réagisse avec les nitrates monodentés pour conduire à la formation d'azote.

Finalement, la réactivité de l'éthanol a été étudiée dans le chapitre V. Il a été montré que la réaction de SCR des  $\text{NO}_x$  par l'éthanol est active en phase gaz à  $550^\circ\text{C}$ , puis que l'alumine permet d'activer la réaction entre  $\text{NO}$  et l'éthanol dès  $300^\circ\text{C}$ . Contrairement à ce qui a été observé avec l'acétaldéhyde et l'éthylène, l'éthanol est capable de réagir avec les nitrites (pontés ou linéaires) en surface de l'alumine pour conduire à la formation d'azote. Toutefois, la littérature montre que ces nitrites sont peu nombreux en surface de l'alumine, ce qui limite la réaction de SCR. La présence d'argent permet par contre d'activer l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ , et donc de former des nitrates en surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est reporté dans la littérature que la présence d'argent augmente sensiblement la concentration d'espèces  $-\text{NO}_x$  adsorbés en surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'éthanol pouvant réagir avec ces espèces, l'argent permet d'augmenter l'activité de SCR des  $\text{NO}_x$  à basse température. En effet, la formation d'azote en EtOH-SCR est observée dès  $250^\circ\text{C}$  sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Or l'acétaldéhyde et l'éthylène ne sont pas actifs en SCR des  $\text{NO}_x$  à cette température sur ce catalyseur, ce qui exclut leur participation dans la formation d'azote. Il est alors proposé que l'éthanol puisse réagir avec les  $\text{NO}_x$  pour former de l'acétaldéhyde et  $\text{N}_2$  sur les mêmes sites que ceux responsables de la formation de  $-\text{NCO}$  en  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -SCR, *i.e.* des paires acides-bases de Lewis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liées à un cluster d'argent  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ . Ces sites sont choisis car les nitrates se forment sur l'argent, et la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde est effectuée sur des paires acides-bases de Lewis de l'alumine.

Finalement, il est montré que l'activité des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est limitée à  $150^\circ\text{C}$  en EtOH-SCR car la présence de paires acides-bases sur l'alumine est faible avant  $250^\circ\text{C}$  : en effet, la déshydratation de l'alumine débute à cette température. Ceci se vérifie dans la mesure où la conversion de l'éthanol (lié à la présence de paires acides-bases de Lewis) est faible à  $150^\circ\text{C}$  sur tous les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  testés. A  $250^\circ\text{C}$  par contre, la littérature propose que l'activité soit limitée car les  $\text{NO}_x$  sont très stables en surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et réagissent difficilement avec l'éthanol. A partir de  $300^\circ\text{C}$ , la réaction est active, et cette température correspond également à celle où la  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -SCR intervient. A  $550^\circ\text{C}$ , la  $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR intervient, ainsi que la réaction de l'éthanol avec les  $\text{NO}_x$  en phase gaz, en amont du lit catalytique. Il devient alors difficile de déterminer quelles réactions entrent en jeu en surface

du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La dernière partie du chapitre V fait la synthèse des chapitre IV, V et V : elle confirme que la formation d'azote en EtOH-SCR sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fait intervenir principalement les propriétés acido-basiques des supports utilisés.

Pour conclure, les deux problèmes fondamentaux qui doivent être surmontés pour augmenter la formation d'azote à basse température sur le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en EtOH-SCR sont les suivants :

1. Déplacer vers les basses températures le début de la réaction de déshydratation de l'alumine (en dessous de 250°C), afin de créer des paires acides-bases de Lewis pouvant activer l'éthanol, ou bien augmenter la densité de paires acides-bases de Lewis par rapport à l'alumine : ce deuxième point a été obtenu en incorporant du zinc dans la structure de l'alumine ;
2. Augmenter la réactivité des nitrates adsorbés sur le catalyseur en dessous de 300°C, afin d'améliorer la réaction de ces derniers avec l'éthanol. Il semblerait que la présence de ruthénium ait une influence sur ce paramètre.

Pour augmenter l'activité du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en EtOH-SCR, il serait intéressant d'insérer d'autres éléments que le zinc dans la matrice de l'alumine, dans l'optique d'augmenter davantage sa densité de paires acides-bases de Lewis. En parallèle, puisque le ruthénium semble avoir un effet positif sur l'activation des nitrates adsorbés sur le catalyseur (et certainement sur l'argent), il serait intéressant d'améliorer l'interaction entre le ruthénium et l'argent en modifiant la préparation du catalyseur bimétallique.



---

## Annexe

---



## Annexe I : Réactivité de l'acétaldéhyde, de l'éthylène et de l'éthanol en phase gaz

### Annexe I.1. Réactivité de l'acétaldéhyde en phase gaz

La réaction de l'acétaldéhyde en phase gaz avec les différents composants du mélange réactionnel a été examinée entre 150°C et 550°C. Les conclusions générales suivantes ont été tirées :

- L'acétaldéhyde ne se décompose pas en phase gaz (réaction acétaldéhyde seul) ;
- L'acétaldéhyde ne réagit pas avec NO en phase gaz (réaction acétaldéhyde + NO).

Par contre, l'acétaldéhyde réagit avec O<sub>2</sub> à partir de 550°C, et en présence de NO + O<sub>2</sub> à partir de 350°C. Les réactions de l'acétaldéhyde en phase gaz en fonction du mélange réactionnel sont reportées dans le Tableau 1 pour T = 350°C, Tableau 2 pour T = 450°C et Tableau 3 pour T = 550°C.

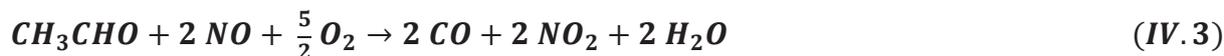
Tableau 1 : Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 350°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 350°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)				
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	44	22	44	0	36	8	0
NO + O <sub>2</sub>	44	22	44	0	36	8	0
NO	-	0	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	0	0	0

A 350°C, l'acétaldéhyde réagit avec NO + O<sub>2</sub> pour former NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O et CO ; les conversions sont toutefois faibles. En se basant sur les stœchiométries obtenues, les réactions suivantes sont proposées :



Soient les réactions générales suivantes :



Il est également important de rappeler ici que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> n'est pas possible avec le mélange NO + O<sub>2</sub> (cf. §IV.1.1) en phase gaz : la présence de l'acétaldéhyde est donc nécessaire pour que la réaction ait lieu.

Tableau 2: Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 450°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 450°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)				
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	194	106	158	18	84	92	36
NO + O <sub>2</sub>	194	106	158	18	84	92	36
NO	-	0	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	0	0	0
-(décomp.)	-	0	-	-	0	0	0

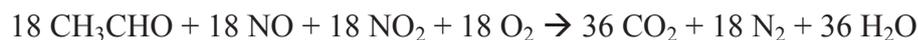
Les résultats obtenus à 450°C montrent que les réactions (IV.2) et (IV.3) menant à la formation de NO<sub>2</sub> et CO ou CH<sub>2</sub>O à 350°C sont observées. En se basant de nouveau sur les stœchiométries obtenues, les réactions suivantes sont proposées :



A ce stade de la réaction, par rapport à la stœchiométrie obtenue :

- Les formations de CH<sub>2</sub>O et CO sont totales ;
- 176 ppm de NO<sub>2</sub> sont formés, soit 18 ppm de plus ;
- 176 ppm de NO sont convertis, soit 18 ppm de moins;
- 88 ppm de CH<sub>2</sub>CHO sont convertis, soit 18 ppm de moins.

De plus, 18 ppm de N<sub>2</sub> et 36 ppm de CO<sub>2</sub> sont émis. La réaction suivante est alors proposée afin de compléter le bilan réactionnel :



Soit la réaction générale (IV.4) suivante :

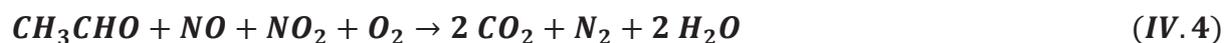


Tableau 3 : Etude réactionnelle de l'acétaldéhyde en phase gaz à 550°C. *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm acétaldéhyde, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 550°C Réaction de CH <sub>3</sub> CHO avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)					
	NO	CH <sub>3</sub> CHO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	318	756	210	54	16	280	1108	108
NO + O <sub>2</sub>	318	756	210	54	16	280	1108	108
NO	-	0	-	-	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	125	-	-	0	86	164	0
- (décomp.)	-	0	-	-	0	0	0	0

Si l'oxydation de l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO + O<sub>2</sub>) n'est pas observée à 350°C et 450°C, le Tableau 3 montre que la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde devient en revanche possible à 550°C. Ce dernier est oxydé en CO principalement, ainsi qu'en formaldéhyde. Les réactions suivantes sont proposées :



Le Tableau 3 montre de plus une réactivité différente de l'acétaldéhyde avec NO + O<sub>2</sub> à 550°C (par rapport à sa réactivité à 350°C et 450°C), puisqu'il peut être oxydé par O<sub>2</sub> directement. Il est donc difficile de distinguer les produits provenant de l'oxydation directe de l'acétaldéhyde de ceux formés par réaction avec NO + O<sub>2</sub>. Le schéma réactionnel suivant est toutefois proposé : en présence de NO + O<sub>2</sub>, les produits observés à plus basse température (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>) sont de nouveau formés, ainsi qu'un nouveau composé : le méthanol. La formation de CO est toutefois très importante (1106 ppm) et ne peut pas être totalement expliquée par les réactions (IV.3) (NO + O<sub>2</sub>, qui conduiraient à la formation de 1106 ppm de NO<sub>2</sub>) ou (IV.5) (oxydation directe, qui conduit uniquement à la formation de 164 ppm de CO en absence de NO), La présence de NO<sub>x</sub> améliorant toutefois

significativement la formation de CO, ces derniers doivent favoriser la réaction. La réaction suivante est alors proposée.

$554 \text{ CH}_3\text{CHO} + 831 \text{ O}_2 \xrightarrow{\text{NO}_x} 1108 \text{ CO} + 1108 \text{ H}_2\text{O}$ , soit la réaction générale suivante :



Dans ce cas, la formation de NO<sub>2</sub> serait totalement due à la réaction (IV.2) :



La formation d'azote serait due à la réaction (IV.4) :



A ce stade de la réaction, par comparaison avec les stœchiométries obtenues :

- Les formations de N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> sont totales ;
- 226 ppm de NO<sub>2</sub> sont formés, soit 16 de plus ;
- 334 ppm de NO sont convertis, soit 16 de plus ;
- 748 ppm de CH<sub>3</sub>CHO sont convertis, soit 8 de moins.

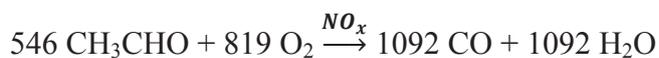
De plus, 16 ppm de méthanol sont formés. Ce dernier doit alors être produit par réaction de l'acétaldéhyde avec NO<sub>2</sub>. Il est cependant peu probable que l'acétaldéhyde soit décomposé en deux molécules de méthanol ; la formation de CO en parallèle semble plus vraisemblable : cette réaction est de plus favorisée d'un point de vue thermodynamique.

La thermodynamique montre de plus que l'acétaldéhyde ne réagit pas en présence de NO<sub>2</sub> seul, mais nécessite la présence de O<sub>2</sub>. La réaction suivante est alors proposée :

$16 \text{ CH}_3\text{CHO} + 16 \text{ NO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 16 \text{ CH}_3\text{CHO} + 16 \text{ CO} + 16 \text{ NO}$ , soit la réaction générale suivante :



La stœchiométrie de cette réaction impose que la réaction IV.7 soit modifiée (due à la formation de CO supplémentaire par la réaction IV.5), afin que le bilan global soit équilibré :



La Figure 1 résume les réactions proposées en réduction des  $\text{NO}_x$  par l'acétaldéhyde entre  $350^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  :

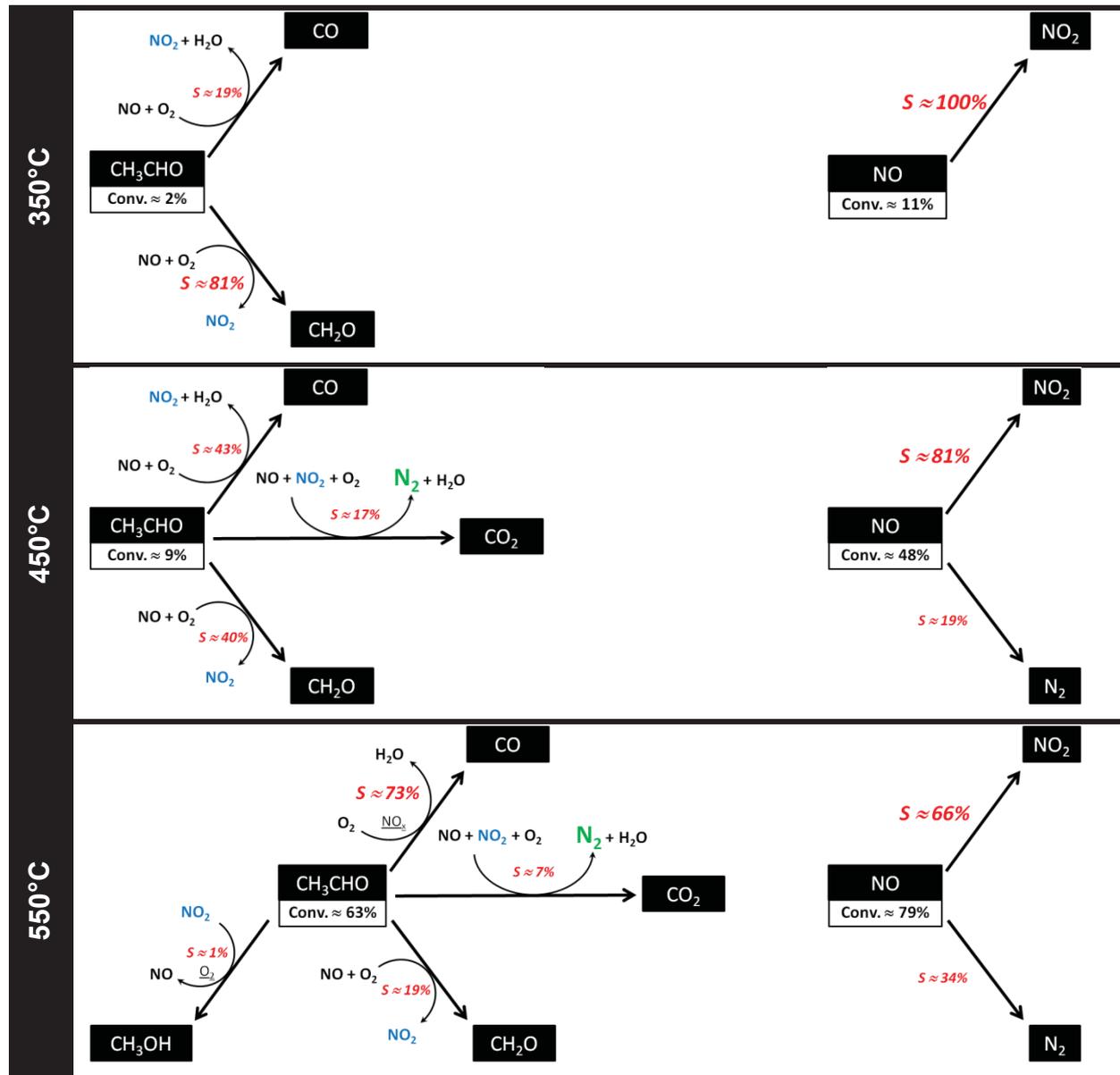


Figure 1 : Réactions observées en réduction des  $\text{NO}_x$  par l'acétaldéhyde en phase gaz à  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ .

## Annexe I.2. Réactivité de l'éthylène en phase gaz

La réaction de l'éthylène en phase gaz avec plusieurs composés ( $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  et  $CO_2$ ) a été examinée entre  $150^\circ C$  et  $550^\circ C$ . Les résultats sont présentés Tableau 5, et les conclusions sont les suivantes :

- L'éthylène ne se décompose pas en phase gaz (réaction éthylène seul) ;
- L'éthylène ne réagit pas avec  $NO$  en phase gaz (réaction éthylène +  $NO$ ) ;
- L'éthylène ne s'oxyde pas en phase gaz (réaction éthylène +  $O_2$ ).

Par contre, ce dernier réagit avec  $NO + O_2$  à  $550^\circ C$ .

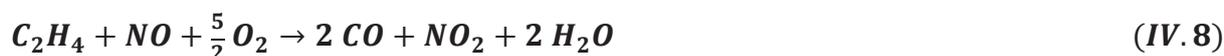
Tableau 4 : Etude réactionnelle de l'éthylène en phase gaz à  $550^\circ C$ . *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm éthylène, 400 ppm  $NO$ , 500 ppm  $CO$ , 167 ppm  $H_2$ , 8%  $O_2$ , 10%  $H_2O$ , 10%  $CO_2$  complété à 200 mL/min avec  $N_2$ .

T = $550^\circ C$ Réaction de $C_2H_4$ avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)					
	$NO$	$C_2H_4$	$NO_2$	$N_2$	$CH_3OH$	$CH_2O$	$CO$	$CO_2$
Mélange complet	397	397	379	9	0	108	668	18
$NO + O_2$	397	397	379	9	0	108	668	18
$NO$	-	0	-	-	0	0	0	0
$O_2$	-	0	-	-	0	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	0	0	0	0

Comme observé avec l'acétaldéhyde (cf. §IV.3.1), l'éthylène est capable d'activer la réaction d'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$ . Il est important de rappeler ici que l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$  n'est pas observée en phase gaz. De l'azote est également formé en faible quantité ( $R_{N_2} \approx 5\%$ ), et l'éthylène est transformé en  $CO$ ,  $CH_2O$  et  $CO_2$ . Les réactions suivantes sont proposées en se basant sur les stœchiométries observées. Il est proposé que l'éthylène réagisse dans un premier temps avec  $NO$  pour former  $NO_2$  et  $CH_2O$  ou  $CO$ .



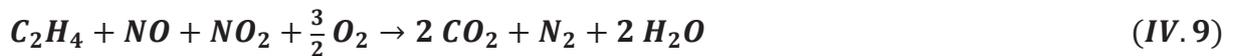
Soient les réactions générales suivantes :



A ce stade de la réaction, en comparant avec les stœchiométries obtenues :

- Les formations de CO et CH<sub>2</sub>O sont totales ;
- 388 ppm de NO<sub>2</sub> sont formés, soit 9 de plus ;
- 388 ppm de NO sont convertis, soit 9 de moins ;
- 388 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont convertis, soit 9 de moins.

De plus, 9 ppm de N<sub>2</sub> et 18 ppm de CO<sub>2</sub> sont formés. Afin que le bilan soit équilibré, il est proposé qu'une partie du NO<sub>2</sub> formé puisse réagir avec NO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour conduire à la formation de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.



La Figure 2 résume les réactions proposées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz à 550°C :

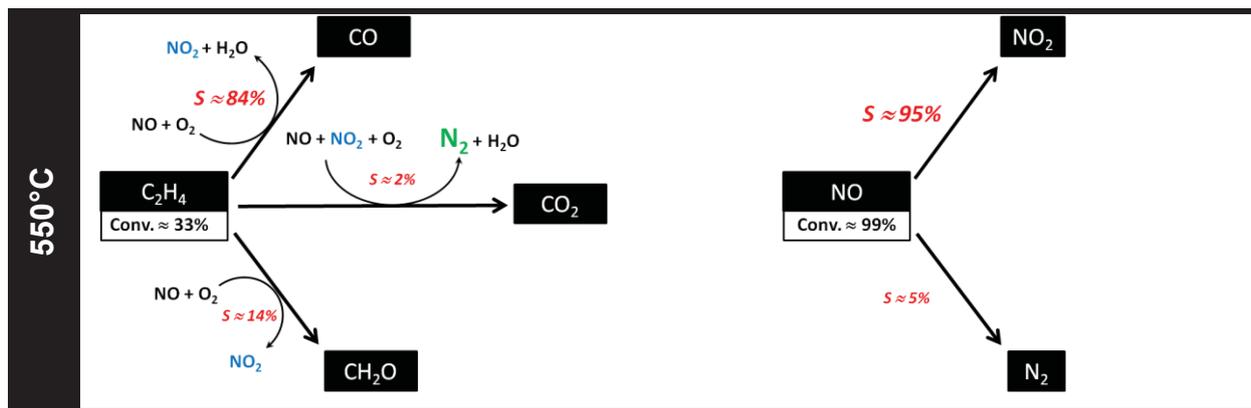


Figure 2 : Réactions proposées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthylène en phase gaz à 550°C.

### Annexe I.3. Réactivité de l'éthanol en phase gaz

La réaction de l'éthanol en phase gaz avec les différents composants du mélange réactionnel a été examinée entre 150 et 550°C. Les conclusions générales suivantes ont été tirées :

- L'éthanol ne se décompose pas en phase gaz (réaction éthanol seul) ;
- L'éthanol ne réagit pas avec NO en phase gaz (réaction éthanol + NO).
- L'éthanol ne s'oxyde pas en phase gaz (réaction éthanol + O<sub>2</sub>) ;

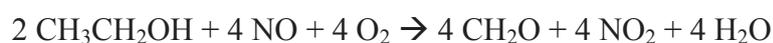
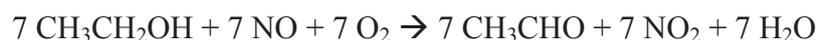
Par contre, ce dernier réagit en présence de NO + O<sub>2</sub> à partir de 450°C. Les réactions de

l'éthanol en phase gaz sont reportées dans le Tableau 5 pour  $T = 450^{\circ}\text{C}$ , et dans le Tableau 6 pour  $T = 550^{\circ}\text{C}$ .

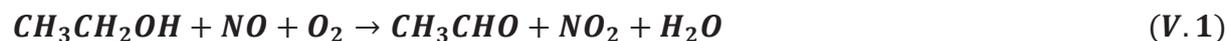
Tableau 5 : Etude réactionnelle de l'éthanol en phase gaz à  $450^{\circ}\text{C}$ . *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

T = 450°C Réaction de EtOH avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)						
	NO	EtOH	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	11	9	11	0	0	7	4	0	0
NO + O <sub>2</sub>	11	9	11	0	0	7	4	0	0
NO	-	0	-	-	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	-	-	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	-	-	0	0	0

A  $450^{\circ}\text{C}$ , l'éthanol réagit en présence de NO + O<sub>2</sub> pour former NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO et CH<sub>2</sub>O. Les réactions suivantes sont déduites des stœchiométries observées en test :



Soient les réactions générales suivantes :

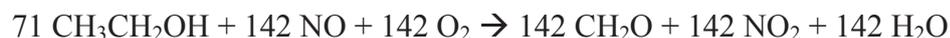
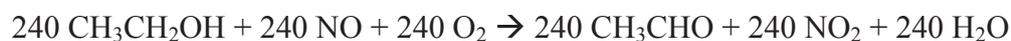


La réaction de l'éthanol avec NO + O<sub>2</sub> est toutefois très faible à  $450^{\circ}\text{C}$ , puisque la conversion de l'éthanol est égale à environ 1% à cette température, et celle de NO atteint environ 3%.

Tableau 6 : Etude réactionnelle de l'éthanol en phase gaz à  $550^{\circ}\text{C}$ . *Mélange réactionnel complet* : 1200 ppm EtOH, 400 ppm NO, 500 ppm CO, 167 ppm H<sub>2</sub>, 8% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub> complété à 200 mL/min avec N<sub>2</sub>.

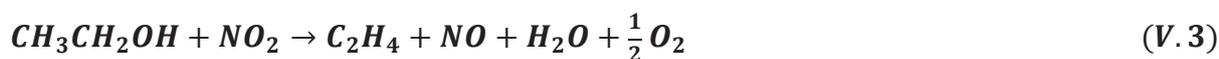
T = 550°C Réaction de EtOH avec :	Conversion (ppm)		Formation (ppm)						
	NO	EtOH	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Mélange complet	369	483	311	29	42	240	142	202	58
NO + O <sub>2</sub>	369	483	311	29	42	240	142	202	58
NO	-	0	-	-	-	-	0	0	0
O <sub>2</sub>	-	0	-	-	-	-	0	0	0
- (décomp.)	-	0	-	-	-	-	0	0	0

A 550°C, le Tableau 6 montre que la réaction de réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol est activée. Il se forme quatre nouveaux produits par rapport à 450°C : N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. Le mécanisme réactionnel suivant est proposé. Dans un premier temps, l'éthanol réagit avec NO + O<sub>2</sub> pour former de l'acétaldéhyde ou CH<sub>2</sub>O suivant les réactions (V.1) et (V.2) :

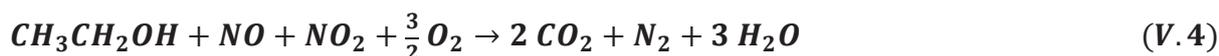
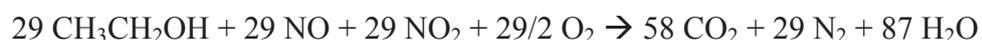


En suivant la stœchiométrie de ces équations, 382 ppm de NO<sub>2</sub> devraient être émis, et 382 ppm de NO devrait être converti. Or, seulement 311 ppm de NO<sub>2</sub> sont analysés, et 369 ppm de NO sont convertis. Il est alors proposé que NO<sub>2</sub> puisse oxyder l'éthanol dans un deuxième temps pour former l'éthylène et NO. En effet, l'éthylène n'est pas formé par décomposition ou oxydation de l'éthanol, mais uniquement en présence de NO + O<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub> étant un oxydant puissant, la participation de l'oxygène à la réaction n'est pas certaine. Toutefois, il a été vérifié que l'absence d'oxygène ne limite pas thermodynamiquement l'oxydation de l'éthanol par NO<sub>2</sub>. La réaction suivante est alors proposée :

42 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 42 NO<sub>2</sub> → 42 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 42 NO + 42 H<sub>2</sub>O + 21 O<sub>2</sub>, soit la réaction générale suivante :



A ce stade de la réaction, 340 ppm de NO<sub>2</sub> devrait être émis, soient 29 ppm de plus que ceux observés Tableau 6 (311 ppm). De plus, 340 ppm de NO devraient être convertis, soit 29 ppm de moins que la valeur obtenue en test. Il est alors proposé que la formation d'azote soit due à la réaction entre l'éthanol, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Cette réaction est similaire à celles observées précédemment avec l'acétaldéhyde (IV.4) et l'éthylène (IV.9) :



A ce stade de la réaction, en comparant avec les stœchiométries obtenues :

- Les formations de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont totales ;
- La conversion de NO est totale ;
- 382 ppm d'éthanol sont convertis, soient 101 ppm de moins.

De plus, la formation de 202 ppm de CO est observée. Or, la formation de CO est uniquement observée en présence de NO + O<sub>2</sub>, ce qui implique que NO (ou NO<sub>2</sub>) intervient dans la formation de CO. Comme pour l'acétaldéhyde (réaction IV.7), il est proposé que les NO<sub>x</sub> favorisent l'oxydation de l'éthanol en CO.



En conclusion, les schémas réactionnels de la réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol à 450°C et 550°C sont présentés Figure 3.

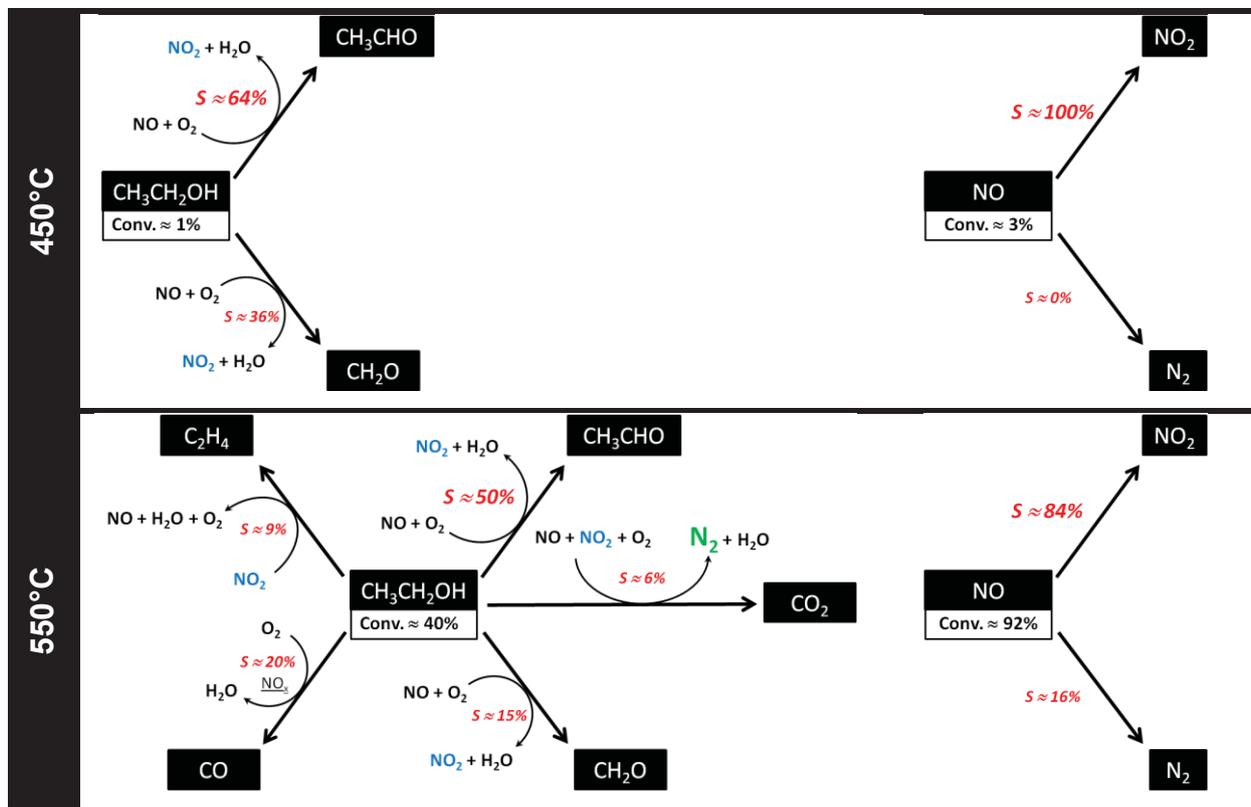


Figure 3 : Réactions observées en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol en phase gazeuse à 450°C et 550°C.

## Résumé

---

Les moteurs Diesels connaissent un intérêt récent tout particulier car ils rejettent moins de CO<sub>2</sub> que les moteurs essences à puissance égale, du fait qu'ils travaillent en « mélange pauvre », *i.e.* en excès d'oxygène. Ils présentent cependant l'inconvénient de former des NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>), qui sont des polluants difficilement réductibles en azote en milieu oxydant. L'objectif de cette thèse est de proposer un catalyseur actif en réduction des NO<sub>x</sub> par l'éthanol (EtOH-SCR) à 200°C, qui est la température moyenne d'un échappement de moteur Diesel.

Afin de répondre à cette problématique, un catalyseur connu pour être actif à 300°C en EtOH-SCR a été choisi : Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La première partie de ce manuscrit détaille les modifications apportées au catalyseur de référence (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) afin d'élargir sa fenêtre d'activité vers les basses températures. Le support alumine a été modifié par des ajouts de métaux de transition (Mn, Fe, Ti, Zn), puis un second métal a été ajouté en plus de l'argent sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ru, Ir, Cu, Co, Gd, In et Sc). Cette partie montre que l'activité des catalyseurs de type Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est limitée jusqu'à 300°C : le maximum de conversion des NO<sub>x</sub> en azote (34%) est obtenu avec le catalyseur modifié avec le ruthénium Ag-Ru(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les parties suivantes tentent d'expliquer pourquoi l'activité de ces catalyseurs est limitée à basse température. L'éthanol se transforme en acétaldéhyde et éthylène (entre autre) au cours de la réaction de réduction des NO<sub>x</sub>. Ces deux produits peuvent réagir avec les NO<sub>x</sub> pour conduire à la formation d'azote, mais la réaction de SCR avec l'acétaldéhyde ne débute qu'à 300°C, tandis que celle avec l'éthylène débute à 550°C. Seule la réaction entre l'éthanol et NO conduit à la formation d'azote avant 300°C. Il est finalement montré que cette réaction est limitée à 150°C par l'activation de l'éthanol sur les paires acides-bases de l'alumine, qui apparaissent par déshydratation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à environ 250°C. La réaction est ensuite limitée à 250°C car les nitrates réagissent difficilement avec l'éthanol pour former N<sub>2</sub> avant 300°C. Au dessus de 300°C, il est montré que la formation d'azote est en compétition avec celle de NH<sub>3</sub>.

**Mots clés** : argent, alumine, zinc, oxydes d'azote, éthanol, acétaldéhyde, catalyse DENO<sub>x</sub>, ammoniac.

## Summary

---

Lately, Diesel engines have been extensively studied because they emit lesser CO<sub>2</sub> than gasoline engine of equivalent power, since they work in lean condition, *i.e.* in excess oxygen. However, they produce NO<sub>x</sub> (NO and NO<sub>2</sub>), which are pollutants hardly transformed in nitrogen in oxidizing atmosphere. The point of this manuscript is to propose a catalyst active in NO<sub>x</sub> reduction by ethanol (EtOH-SCR) at 200°C, which is the average temperature of Diesel exhaust gas.

In order to answer to this problem, a catalyst known to be active at 300°C in EtOH-SCR has been chosen: Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The first part of this manuscript details the modifications made to the reference catalyst (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in order to broaden its activity window toward low temperature. The alumina support has been modified by adding transition metals (Mn, Fe, Ti, Zn), then a second metal has been added in addition to silver over alumina (Ru, Ir, Cu, Co, Gd, In and Sc). This part shows that the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst activity is limited up to 300°C: maximum conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (34%) is obtained with the catalyst modified with ruthenium Ag-Ru(0.5wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The following parts try to explain why the catalysts activity is limited at low temperature. Ethanol is mostly transformed into acetaldehyde and ethylene during the NO<sub>x</sub> reduction reaction. It has been showed that acetaldehyde and ethylene can react with NO<sub>x</sub> to yield nitrogen, but the SCR reaction with acetaldehyde begin at 300°C, whereas the reaction with ethylene starts at 550°C. Only the reaction between ethanol and NO can lead to nitrogen formation below 300°C. It is finally showed that this reaction is limited at 150°C by the ethanol activation over alumina acid-base pairs, which appears by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydration at about 250°C. The reaction is then limited at 250°C because nitrates hardly react with ethanol to yield N<sub>2</sub> below 300°C. Above 300°C, it is showed that nitrogen formation is in competition with NH<sub>3</sub> formation.

**Keywords:** silver, alumina, zinc, nitrogen oxides, ethanol, acetaldehyde, DeNO<sub>x</sub> catalysis, ammonia.