

**UNIVERSITE LILLE 1**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

UFR de Chimie

Ecole Doctorale « Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement »

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : « Molécules et matière Condensée »

Présenté par

**KOUAKOU N'Guessan Anita**

**VALORISATION DE L'HYDROGENE POUR  
LA REDUCTION DES NO<sub>x</sub> EN MOTEUR  
DIESEL**

Date de soutenance : 14 décembre 2011

**Jury :**

M. BIANCHI Daniel, Professeur, IRCEL, Lyon, Rapporteur  
M. COURTOIS Xavier, Maître de conférences, LACCO, Poitiers, Rapporteur  
M. DUJARDIN Christophe, Maître de conférences, UCCS, Lille, Examineur  
M. FRESNET François, Ingénieur de recherche, RENAULT, Guyancourt, Examineur  
M. GRANGER Pascal, Professeur, UCCS, Lille, Examineur  
M. GASNOT Laurent, Professeur PC2A, Lille, Examineur

***Membre invité***

M. DHAINAUT Fabien, Maître de Conférences à l'ENSCL

## Résumé

Cette thèse a pour objectif d'étudier la faisabilité du couplage d'un piège à  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_x\text{Trap}$ ) et d'un catalyseur de réduction sélective des  $\text{NO}_x$  (SCR). L'efficacité du système fonctionnant en régime séquentiel avec des phases alternées en régime pauvre ou riche nécessite d'optimiser la formation d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) au cours de la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$ . L'impact de rhodium sur la formation de  $\text{NH}_3$  et sur l'efficacité globale du système de post-traitement a été examiné.

Une évaluation sur banc moteur en conditions réelles a montré qu'il est possible de former  $\text{NH}_3$  au cours de la purge en milieu riche grâce à l'injection d'un reformat (mélange  $\text{CO}/\text{H}_2$ ).  $\text{NH}_3$  formé peut être stocké sur un catalyseur SCR placé en aval pour réduire les  $\text{NO}_x$  lors du basculement en phase pauvre. L'efficacité de ce système dépend de la durée de la purge et de la température. Nous avons constaté que les performances de ce système dépendent de la quantité de  $\text{NH}_3$  formée au cours de la purge et à la capacité de stockage du catalyseur SCR. L'étude comparative de deux systèmes en présence et en absence de Rh permet de mieux cerner le rôle du rhodium. L'absence du Rh entraîne une augmentation de la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés mais cet avantage est contrebalancé par la désorption importante d'une partie des  $\text{NO}_x$  stockés pendant la purge. Les phénomènes observés sur banc moteur ont pu être reproduits en micro-réacteur où les observations par spectroscopie IR *in situ* ont pu être corrélées aux mesures d'activité en conversion des  $\text{NO}_x$ . Grâce à ce système, nous avons pu observer la formation de nitrates et de nitrites stockés sur alumine et sur baryum au cours du stockage. Lorsque la durée de la purge est longue, leur réactivité au cours de la purge suit un processus en deux étapes : un à l'interface lean/riche et l'autre riche/lean. La sélectivité en  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  dépend de la quantité et de la nature du réducteur.  $\text{H}_2$  est le meilleur réducteur notamment à basse température avec une très bonne sélectivité en  $\text{NH}_3$ . En revanche, la présence de  $\text{CO}$  inhibe le stockage et la réduction des  $\text{NO}_x$  à basse température. Au-delà de  $250^\circ\text{C}$  la formation intermédiaire d'isocyanates intervient sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaO}$  pouvant produire par hydrolyse de l'ammoniac.

**Mots clés :** [*piège à  $\text{NO}_x$ , Réduction sélective catalytique,  $\text{NO}_x$ , Ammoniac, métaux nobles, spectroscopie IR, Catalyse*]

## Abstract

This thesis aims to investigate the feasibility of coupling a NO<sub>x</sub>Trap with a SCR catalyst. The efficiency of such a system running in sequential conditions with alternative rich and lean atmospheres depends on the, extent of NH<sub>3</sub> formed during the purge of the NO<sub>x</sub>Trap in rich conditions. The impact of Rh for further optimization has been investigated.

An evaluation in real exhaust conditions on a driving bench showed that it is only possible to form NH<sub>3</sub> during the purge of a NO<sub>x</sub>Trap by injecting extra reducing agent via a reformat mainly composed of CO and H<sub>2</sub>. Once formed ammonia can be stored on the SCR catalyst placed downstream and then react with NO<sub>x</sub> when the catalyst is exposed in lean conditions during the storage phase. The efficiency of this system depends not only on the purge duration and but also on the temperature. In fact, the performance of this system is linked to the quantity of NH<sub>3</sub> formed during the purge of a NO<sub>x</sub>Trap and the ammonia storage capacity of the SCR catalyst. Hence, it was found that the absence of Rh leads to the increase of quantity of NO<sub>x</sub> stored but also to the desorption of some NO<sub>x</sub> stored without efficiency reduction during the purge.

Similar trends were observed on a micro-reactor at the lab-scale. Further IR *operando* study showed that nitrates and nitrites are stored on alumina and mostly on barium oxide during the storage phase. Their ability to react during the purge follows a process in two stages when the purge duration is long enough. The selectivity in N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> depends on the quantity and on the nature of the reducing agents. H<sub>2</sub> is probably the best one with a high efficiency in NO<sub>x</sub> reduction even at low temperature providing selectivity enhancement in NH<sub>3</sub>. However, the presence of CO was found to inhibit the storage and the reduction of NO<sub>x</sub> at low temperature. Above 250°C the formation of isocyanates on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO takes place and would produce ammonia via hydrolysis.

**Keywords:** [NO<sub>x</sub>-Trap, Selective Catalytic Reduction, NO<sub>x</sub>, Ammonia, noble metals, IR spectroscopy, catalysis]

*A ma mère,*

## Remerciements

Voilà que se terminent quatre années de travaux scientifiques qui m'ont permis d'acquérir des connaissances dans le domaine des moteurs et d'approfondir mon expérience en catalyse hétérogène appliquée à la dépollution automobile. Cela n'a été possible que grâce à la confiance, à l'aide, à la sympathie et au soutien de nombreuses personnes à qui je souhaiterais adresser ici, des mots de remerciements qui viennent du plus profond de mon cœur.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, M Pascal Granger, qui a toujours été disponible pour répondre à mes questions, pour partager ses connaissances et compétences.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon tuteur industriel, M. Francois Fresnet pour ces trois années riches en enseignements. Lorsque j'abordais ce travail de thèse, c'était avec de nombreuses inquiétudes et interrogations. Il a su me conseiller, me guider, avec beaucoup de pédagogie et surtout me donner confiance. Je le remercie également pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition et qui ont permis de faciliter l'aboutissement de cette thèse.

Un très grand merci à Christophe Dujardin de m'avoir encadré durant ces trois années et de m'avoir permis d'effectuer toutes ces manip en Opérando. Christophe, merci infiniment pour tout, pour son expertise en spectroscopie infrarouge, pour ces mails pour m'encourager qui m'ont permis aujourd'hui de voir le bout du tunnel.

A présent, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude aux membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie particulièrement M. Daniel Blanchi et M. Xavier Courtois qui ont rapporté avec bienveillance ce manuscrit. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr Laurent Gasnot d'avoir bien voulu présider ce jury.

Je voudrais aussi remercier les autres personnes de RENAULT et prestataires extérieures qui ont de près ou de loin contribué à l'aboutissement de ce travail. Je pense particulièrement à toute l'UET Dépollution avancées, Nathalie Leiglon qui m'a guidé et aidé au cours de mes

campagnes d'essais sur Banc moteur et aux personnels du CERTAM pour leur aide et leur accueil.

Cette thèse s'est déroulée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du solide de Lille. Je voudrais donc remercier particulièrement M. Edmond Payen de m'avoir accepté dans son laboratoire. Je remercie aussi tous les membres du laboratoire, docteurs, chercheurs, ingénieurs, thésards et techniciens, pour leur accueil et leur convivialité. Un Merci particulier Yvan pour son aide quand je ne savais pas comment ouvrir une bouteille de gaz, Fadime, Adil pour leur amitiés et leur aides.

Je tiens à préciser que ce travail de thèse est un aboutissement et une récompense d'efforts ; pas seulement des miens ou des personnes déjà citées précédemment. J'ai aussi emmené d'autres personnes dans cette aventure malgré elles.

Je me retourne vers mon passé, et je me dis que la petite « Anitou » de « Djoulabougou » a eu beaucoup de chances, du Lycée Scientifique de Yamoussoukro à Docteur de l'Université des Sciences de Lille.

Qui aurait cru ? Et ça je le dois tout d'abord à ma famille, à mes parents et mes sœurs. Prisca et Malu , je vous adore et c'est votre amour et vos prières qui m'ont soutenu durant ces 9 ans en France. Très chère Maman, tu as décidé de faire le sacrifice total de ton existence pour tes enfants. Tous tes efforts n'ont pas été vains. Me voilà aujourd'hui au bout du tunnel. . Je te dédie ce manuscrit de thèse.

Thierry... Ça a été long, très long, mais voilà ... je crois que nous sommes à présent au bout du tunnel. Je t'ai emportée dans cette aventure en te faisant subir les pires des épreuves (mes mauvaises humeurs, mes angoisses, mes colères). Je te remercie profondément pour tous les sacrifices que tu as acceptés de consentir pour moi. Ce travail n'aurait jamais été possible sans ton soutien, ton aide ; mais également sans tes nuits blanches passées sur la mise en forme de ce bijou Merci, Thierry. Merci pour ta présence à mes côtés, pour ta patience et le réconfort que tu m'as apporté durant tout ce temps passé à mes côtés et durant cette thèse en particulier.

Enfin, je pense à mes fils : Anddy et Chris et ma fille Oriane. Didi, j'ai sacrifié de te voir grandir pour ce travail aujourd'hui j'arrive au bout. C'est pour toi que je l'ai fait et je sais que tu seras fière de ta maman quand tu pourras parcourir les pages de ce manuscrit. Chris, tu es la meilleure chose qui me soit arrivée pendant ces trois années de thèse. Je vous aime mes cœurs.

## Table des matières

<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>15</b>
1. INTRODUCTION .....	17
2. LE MOTEUR DIESEL : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET FORMATION DES POLLUANTS .....	18
2.1. <i>Principe de fonctionnement du moteur Diesel</i> .....	18
2.2. <i>Mécanisme de formation des NOx au cours de la combustion dans le moteur Diesel</i> .....	19
2.3. <i>Impacts environnementaux des émissions de NOx</i> .....	20
3. DIFFERENTES TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NOX ADAPTEES AU MOTEUR DIESEL .....	22
3.1. <i>Techniques de réduction des NOx à la « source »</i> .....	22
3.1.1. L'EGR : Recirculation des gaz d'échappement .....	22
3.1.2. La combustion homogène de type HCCI .....	23
4. LES SYSTEMES DE POST-TRAITEMENT .....	25
4.1. <i>La SCR-NH<sub>3</sub> ou réduction catalytique sélective des NOx par l'ammoniac</i> .....	25
4.1.1. Principes et réactions mises en jeu .....	25
4.1.2. Les différents catalyseurs utilisés en SCR-NH <sub>3</sub> .....	27
4.1.2.1. Les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium .....	27
4.1.2.2. Les catalyseurs à base de métaux de transitions supportés sur zéolithes .....	28
4.1.3. Mécanismes des réactions mises en jeu .....	29
4.1.4. Origine de l'ammoniac .....	32
4.1.5. Conclusions .....	33
4.2. <i>Le NOxTrap</i> .....	33
4.2.1. Mécanisme des réactions mises en jeu .....	34
4.2.1.1. L'oxydation de NO en NO <sub>2</sub> ( $\Phi < 1$ ) .....	35
4.2.1.2. Adsorption et stockage des NOx .....	36
4.2.1.3. Injection de réducteurs ( $\Phi > 1$ ) .....	37
4.2.2. Désorption et réduction des NOx sur les métaux précieux .....	38
4.2.3. Composition et importance des différents éléments .....	41
4.2.3.1. Le métal précieux .....	43
4.2.3.2. Le matériau de stockage .....	44
4.2.3.3. Le support .....	45
4.2.4. Influence des conditions de réaction sur l'efficacité d'un piège à NOx .....	46
4.2.4.1. Influence de la présence de H <sub>2</sub> O .....	46
4.2.4.2. Influence de la présence de CO <sub>2</sub> .....	47
4.2.5. Désactivation des pièges à NOx .....	48
4.2.5.1. Désactivation en présence du soufre .....	48
4.2.5.2. Désactivation thermique .....	49
5. LE COUPLAGE D'UN NOXTRAP ET D'UN CATALYSEUR SCR .....	50
5.1. <i>Principes</i> .....	50
5.2. <i>Paramètres clés déterminant l'efficacité du système</i> .....	52
5.2.1. Positions des 2 systèmes .....	52
5.2.2. Effet de la température .....	54
5.2.3. Effet de la concentration en hydrogène et de la nature du réducteur .....	54

6.	BILAN BIBLIOGRAPHIQUE .....	56
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	57
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>		<b>61</b>
1.	INTRODUCTION .....	63
2.	DESCRIPTION DES CATALYSEURS.....	64
2.1.	<i>Catalyseurs industriels</i> .....	64
2.2.	<i>Catalyseurs modèles</i> .....	64
2.2.1.	Synthèse des catalyseurs .....	64
2.2.1.	Synthèse du support Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
2.2.2.	Imprégnation du baryum et du platine par imprégnation humide .....	65
2.3.	<i>Mise en forme et prétraitement du catalyseur avant le test catalytique</i> .....	66
3.	MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS AU BANC MOTEUR .....	68
3.1.	<i>Le moyen d'essais</i> .....	68
3.2.	<i>Les lignes d'échappement</i> .....	69
3.3.	<i>Moyens d'analyse</i> .....	72
3.4.	<i>La Baie 5 gaz d'Environnement SA</i> .....	73
3.4.1.	Mesure des hydrocarbures imbrûlés totaux.....	73
3.4.1.	Mesure des NOx totaux (NO et NO <sub>2</sub> ) par chimiluminescence.....	74
3.4.2.	Mesure de CO et CO <sub>2</sub> .....	74
3.4.3.	Mesure d'O <sub>2</sub> .....	76
3.5.	<i>La Baie FTIR</i> .....	76
3.6.	<i>Spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS)</i> .....	78
4.	MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS OPERANDO.....	79
4.1.	<i>Description du dispositif expérimental</i> .....	79
4.2.	<i>Moyens d'analyse</i> .....	81
4.2.1.	Spectrométrie de masse .....	82
4.2.2.	Spectroscopie Infrarouge in-situ .....	82
4.2.2.1.	Cellule gaz.....	82
4.2.2.2.	Cellule solide.....	83
<b>CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT DE DEUX NOXTRAP COMMERCIAUX DANS LES CONDITIONS DE ROULAGE VEHICULES : INFLUENCE DU RHODIUM SUR L'EFFICACITE DE STOCKAGE ET DE PURGE.....</b>		<b>84</b>
1.	INTRODUCTION .....	86
2.	RAPPEL DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	87
2.1.	<i>Conditions expérimentales lors de l'étude de l'impact du rhodium et de la formation de l'ammoniac</i> .....	87
2.2.	<i>Conditions expérimentales lors de l'étude du couplage du NOxTrap et du catalyseur SCR</i> .....	90
3.	ETUDE DE L'IMPACT DU RHODIUM SUR L'EFFICACITE DU NOXTRAP .....	93
3.1.	<i>Impact du rhodium sur le stockage des NO<sub>x</sub></i> .....	93
3.1.1.	Comparaison de la quantité de NOx stockés.....	93

3.1.2.	Comparaison de l'efficacité de stockage des deux NOxTrap pendant 80 secondes .....	95
3.2.	<i>Impact du rhodium sur la réduction des NOx en milieu riche : étude de la désorption des NOx pendant la purge</i> .....	97
3.2.1.	Mise en évidence de la désorption des NOx au cours de la purge .....	97
3.2.2.	Impact de la durée de la purge et de la quantité de réducteurs .....	102
3.2.3.	Impact du débit de reformat injecté .....	103
3.2.4.	Influence de la température .....	105
3.3.	<i>Calcul de l'efficacité cumulée totale en NOx (stockage + purge)</i> .....	107
4.	ETUDE DE LA FORMATION DE NH <sub>3</sub> PENDANT LA PURGE .....	109
4.1.	<i>Mise en évidence de la formation de NH<sub>3</sub> au cours de la purge</i> .....	109
4.2.	<i>Influence de la durée de purge et de la quantité de réducteurs injectés</i> .....	111
4.3.	<i>Influence de la température</i> .....	117
4.4.	<i>Influence du débit de réducteurs injecté</i> .....	120
4.5.	<i>Influence de la suppression du rhodium</i> .....	121
4.6.	<i>Conclusions sur l'étude de la formation de l'ammoniac au cours de la purge</i> .....	122
5.	ETUDE DU COUPLAGE D'UN NOXTRAP AVEC UN CATALYSEUR SCR .....	124
5.1.	<i>Mise en évidence de la réduction des NOx sur le système de couplage NOxTrap + SCR</i> .....	125
5.2.	<i>Influence de la durée de la purge</i> .....	126
5.3.	<i>Influence de la température</i> .....	129
5.4.	<i>Traitement du NO<sub>2</sub> par le catalyseur SCR</i> .....	132
6.	CONCLUSIONS .....	133
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	136

## **CHAPITRE IV : COMPREHENSIONS DES REACTIONS DE STOCKAGE ET DE REDUCTION DES NOX AU COURS DES PHASES DE FONCTIONNEMENT D'UN PIEGE A NO<sub>x</sub>..... 137**

1.	INTRODUCTION .....	139
2.	RAPPEL DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	140
2.1.	<i>Description des catalyseurs</i> .....	140
2.2.	PROTOCOLE D'ESSAI .....	141
3.	ETUDE DU STOCKAGE ET DE LA REDUCTION DES NOX EN PRESENCE D'HYDROGENE .....	144
3.1.	<i>Etude du stockage des NOx en présence d'hydrogène</i> .....	144
3.1.1.	Impact de la durée de la purge sur la quantité de NOx stockés .....	145
3.1.2.	Impact de la concentration en hydrogène sur la quantité de NOx stockés sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	149
3.1.3.	Etude et identification des espèces adsorbées en présence de NO+O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	151
3.1.3.1.	Présentation des espèces adsorbées .....	151
3.1.3.2.	Mise en évidence des espèces adsorbées en fonction de la température au cours de cycles courts sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	152
3.1.3.3.	Impact de la durée du stockage sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées .....	155
3.1.3.4.	Impact de la durée de purge sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées .....	159
3.2.	<i>Etude de la réduction des NOx en présence d'hydrogène et de la formation de l'ammoniac au cours de la purge</i> .....	163

3.2.1.	Evolution des produits au cours de la purge : impact de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène .....	163
3.2.2.	Modification de l'état de surface en fonction de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène 170	
3.3.	<i>Conclusions</i> .....	171
4.	ETUDE DU STOCKAGE ET DE LA REDUCTION DES NO <sub>x</sub> EN PRESENCE D'HYDROGENE ET MONOXYDE DE CARBONE .....	173
4.1.	<i>Impact de la présence de CO sur le stockage des NO<sub>x</sub></i> .....	174
4.2.	<i>Impact de la présence de CO sur la réduction des NO<sub>x</sub> pendant la purge</i> .....	177
4.2.1.	A 150°C .....	178
4.2.2.	A 250°C .....	180
4.2.3.	A 350°C .....	182
4.2.4.	Conclusions .....	184
4.3.	<i>Modification de l'état de surface du catalyseur au cours du stockage et de la réduction en présence de CO</i> .....	185
4.3.1.	En présence de CO seul .....	185
4.3.2.	En présence de H <sub>2</sub> +CO .....	194
5.	CONCLUSION .....	198
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	200

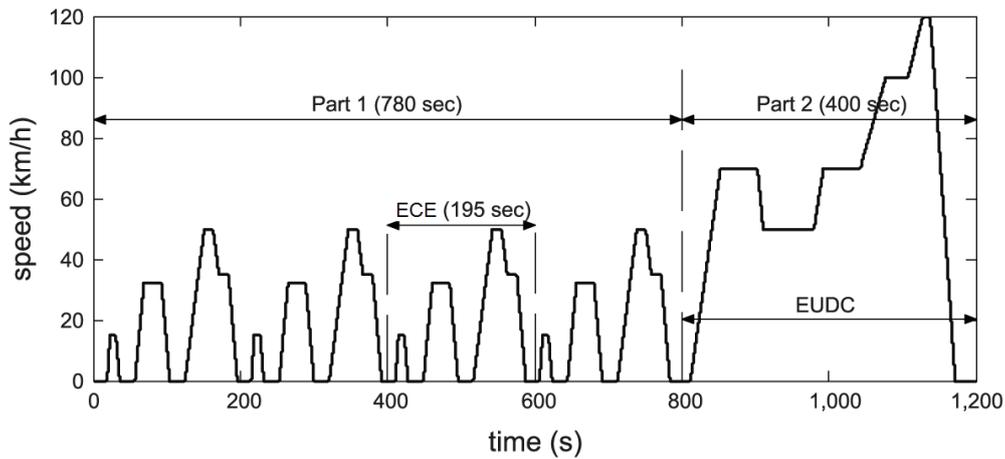
# Introduction générale

Dans le domaine de la motorisation pour véhicules légers, le moteur Diesel connaît depuis deux décennies un véritable essor en raison de sa faible consommation de carburant, associé à la généralisation du turbocompresseur qui a permis d'obtenir un agrément de conduite appréciable.

Si sur le plan environnemental le moteur Diesel présente une émission de dioxyde de carbone sensiblement moins élevée que le moteur essence, il présente deux limites majeures liées d'une part à l'émission des  $\text{NO}_x$  et d'autre part à l'émission de particules, tous deux produits lors de la combustion. En effet, les  $\text{NO}_x$  anthropiques sont à l'origine de la production de l'ozone troposphérique par des réactions chimiques avec les hydrocarbures présents dans l'atmosphère et prennent aussi part à la formation de pluies acides. De plus, ce sont des gaz irritants qui pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires et peuvent entraîner une altération de la fonction respiratoire.

Quant aux particules de suie, elles peuvent pénétrer dans les poumons où elles se fixent aux alvéoles pulmonaires, avec des conséquences importantes pour la santé humaine (affection pulmonaire, problèmes cardio-vasculaires, risque accru de cancer, etc).

Ces effets néfastes ont conduit à un durcissement des normes européennes relatives aux émissions émis par les moteurs à combustion interne. En Europe, les émissions de polluants sont mesurées durant un cycle de conduite normalisé appelé NEDC (New European Driving Cycle) qui dure vingt minutes. Ce cycle correspond à un parcours dit urbain (Economic Commission for Europe ECE) et un parcours périurbain (Extra-Urban Driving Cycle EUCD), de 11,007 km, réalisé à une vitesse moyenne de 32,5 km/h .



**Figure 1** : cycle d'homologation européen (MVEG)

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes normes de dépollution en Europe pour les véhicules à moteur Diesel :

**Tableau 1** : masse limite tolérée en mg/km des émissions polluantes NEDC

Norme	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
	1988	1993	1996	2000	2003	2006
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC)	-	-	-	-	-	-
HC + NO <sub>x</sub>	970	900	560	300	230	170
Particules (PM)	140	100	50	25	5	5

Ces contraintes réglementaires, associées à une pression environnementale et économique pour réduire la consommation de carburant, nécessitent de développer des technologies de post-traitement des gaz d'échappement de plus en plus performantes et fiables.

Du fait de son fonctionnement en mélange pauvre, le moteur Diesel produit des gaz d'échappement en large excès d'oxygène. Dans ces conditions, la réduction des NO<sub>x</sub> nécessite des systèmes de post-traitement plus complexes. Les deux principales technologies pour

répondre à cette problématique sont le piège à NO<sub>x</sub> aussi appelé NO<sub>x</sub>Trap et la réduction catalytique sélective avec l'ammoniac (SCR-NH<sub>3</sub>).

Le NO<sub>x</sub>Trap, développé par Toyota en 1994, se caractérise par un mode de fonctionnement séquentiel en deux phases au cours desquelles les NO<sub>x</sub> émis par le moteur sont stockés sur un matériau de stockage (Baryum, ...) en atmosphère pauvre puis réduits en diazote en milieu riche sur les métaux nobles.

Le catalyseur SCR fonctionne de façon continue par l'injection d'ammoniac qui permet de réduire les NO<sub>x</sub> de façon sélective par rapport à l'oxygène présent dans les gaz d'échappement.

Récemment certains équipementiers et constructeurs automobiles ont revendiqué la possibilité de coupler ces deux différents systèmes en vue d'augmenter l'efficacité de réduction des NO<sub>x</sub>. En effet, dans certaines conditions très particulières de purge du NO<sub>x</sub>Trap, de l'ammoniac peut être formé. Cet ammoniac peut être utilisé pour faire fonctionner un catalyseur SCR placé en aval du piège.

D'autre part, pour pouvoir fonctionner de façon efficace et réduire les NO<sub>x</sub> stockés en N<sub>2</sub>, la présence de métaux précieux en quantité suffisante s'avère nécessaire. Le rhodium en particulier est plus efficace pour la réduction de NO en N<sub>2</sub> que le platine ou le palladium. Cependant, face à la flambée des prix des métaux précieux, il serait intéressant d'envisager une réduction de la charge en métaux précieux voire sa suppression.

C'est dans ce contexte que RENAULT a lancé un projet de thèse en collaboration avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille sur l'évaluation d'un système de couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR en envisageant la suppression du rhodium dans la formulation du NO<sub>x</sub>Trap.

Plus précisément il s'agit d'étudier les conditions de formation d'ammoniac au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap et de comprendre les mécanismes réactionnels intervenant dans ce processus. Il s'agit également d'évaluer la faisabilité du système de couplage en conditions de roulage de véhicule. L'autre volet du projet consiste à étudier l'impact du rhodium sur l'efficacité d'un NO<sub>x</sub>Trap en termes de stockage et de purge.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le moteur Diesel et la formation des NO<sub>x</sub>. Les différentes techniques d'éliminations des NO<sub>x</sub> y seront également présentées et nous décrirons en détail les principes de fonctionnement et les réactions se produisant sur un piège à NO<sub>x</sub> et sur un catalyseur SCR.

Le second chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux exploités dans le cadre de cette thèse. Le premier concerne un banc moteur qui a permis de caractériser certains phénomènes et d'évaluer des performances du couplage du NO<sub>x</sub>Trap avec un catalyseur SCR. Au laboratoire un micropilote a été mis en place afin de comprendre les mécanismes des réactions de stockage et de purge d'un NO<sub>x</sub>Trap par l'étude des espèces intermédiaires, en vue d'interpréter les essais réalisés au banc moteur.

Le chapitre 3 de cette thèse présente les résultats des essais menés au banc moteur sur les conditions de formation de l'ammoniac au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap. Pour cela deux imprégnations de NO<sub>x</sub>Trap ont été étudiées, une contenant le rhodium et la deuxième dépourvu de ce métal précieux. Nous avons pu ainsi déterminer l'impact de la présence du Rhodium sur l'efficacité de stockage et de purge d'un NO<sub>x</sub>Trap et également sur la formation d'ammoniac. Ce même chapitre, présente l'étude au banc moteur du couplage du NO<sub>x</sub>Trap avec un catalyseur SCR.

Le chapitre 4 détaille les résultats de l'étude menée au laboratoire sur les intermédiaires réactionnels intervenant dans le stockage et la purge grâce à la spectroscopie infrarouge in situ. Les conditions expérimentales retenues pour cette étude sont représentatives des conditions réelles du banc moteur.

# **Chapitre I :**

## **Synthèse bibliographique**

<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>15</b>
1. INTRODUCTION .....	17
2. LE MOTEUR DIESEL : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET FORMATION DES POLLUANTS .....	18
2.1. <i>Principe de fonctionnement du moteur Diesel</i> .....	18
2.2. <i>Mécanisme de formation des NOx au cours de la combustion dans le moteur Diesel</i> .....	19
2.3. <i>Impacts environnementaux des émissions de NOx</i> .....	20
3. DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'ÉLIMINATION DES NOX ADAPTÉES AU MOTEUR DIESEL .....	22
3.1. <i>Techniques de réduction des NOx à la « source »</i> .....	22
3.1.1. L'EGR : Recirculation des gaz d'échappement .....	22
3.1.2. La combustion homogène de type HCCI .....	23
4. LES SYSTÈMES DE POST-TRAITEMENT .....	25
4.1. <i>La SCR-NH<sub>3</sub> ou réduction catalytique sélective des NOx par l'ammoniac</i> .....	25
4.1.1. Principes et réactions mises en jeu .....	25
4.1.2. Les différents catalyseurs utilisés en SCR-NH <sub>3</sub> .....	27
4.1.2.1. Les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium .....	27
4.1.2.2. Les catalyseurs à base de métaux de transitions supportés sur zéolithes .....	28
4.1.3. Mécanismes des réactions mises en jeu .....	29
4.1.4. Origine de l'ammoniac .....	32
4.1.5. Conclusions .....	33
4.2. <i>Le NOxTrap</i> .....	33
4.2.1. Mécanisme des réactions mises en jeu .....	34
4.2.1.1. L'oxydation de NO en NO <sub>2</sub> ( $\Phi < 1$ ) .....	35
4.2.1.2. Adsorption et stockage des NOx .....	36
4.2.1.3. Injection de réducteurs ( $\Phi > 1$ ) .....	37
4.2.2. Désorption et réduction des NOx sur les métaux précieux .....	38
4.2.3. Composition et importance des différents éléments .....	41
4.2.3.1. Le métal précieux .....	43
4.2.3.2. Le matériau de stockage .....	44
4.2.3.3. Le support .....	45
4.2.4. Influence des conditions de réaction sur l'efficacité d'un piège à NOx .....	46
4.2.4.1. Influence de la présence de H <sub>2</sub> O .....	46
4.2.4.2. Influence de la présence de CO <sub>2</sub> .....	47
4.2.5. Désactivation des pièges à NOx .....	48
4.2.5.1. Désactivation en présence du soufre .....	48
4.2.5.2. Désactivation thermique .....	49
5. LE COUPLAGE D'UN NOXTRAP ET D'UN CATALYSEUR SCR .....	50
5.1. <i>Principes</i> .....	50
5.2. <i>Paramètres clés déterminant l'efficacité du système</i> .....	52
5.2.1. Positions des 2 systèmes .....	52
5.2.2. Effet de la température .....	54
5.2.3. Effet de la concentration en hydrogène et de la nature du réducteur .....	54
6. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE .....	56
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	57

# 1. Introduction

Les émissions de NO<sub>x</sub> constituent l'une des limitations majeures du moteur Diesel. Les contraintes fortes de réduction de ces émissions associées à une pression environnementale pour réduire la consommation de carburant nécessitent de développer des technologies de post-traitement des gaz d'échappement de plus en plus performantes et fiables.

L'objectif de ce chapitre est de présenter des connaissances générales sur la formation des NO<sub>x</sub> et sur les différentes techniques d'élimination de ces polluants en motorisation Diesel.

Ainsi, dans un premier temps, un exposé détaillé sera fait sur le principe de fonctionnement des moteurs Diesel, la formation des NO<sub>x</sub>, et sur les procédés mis en œuvre pour réduire ces émissions polluantes.

Ensuite, une attention particulière sera portée sur le post traitement des NO<sub>x</sub> en présentant les deux principales technologies ainsi que les mécanismes des réactions se produisant au cours de leur fonctionnement.

Finalement, le principe du couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR ainsi que la mise en œuvre de cette technologie seront rapportés dans la dernière partie de ce chapitre.

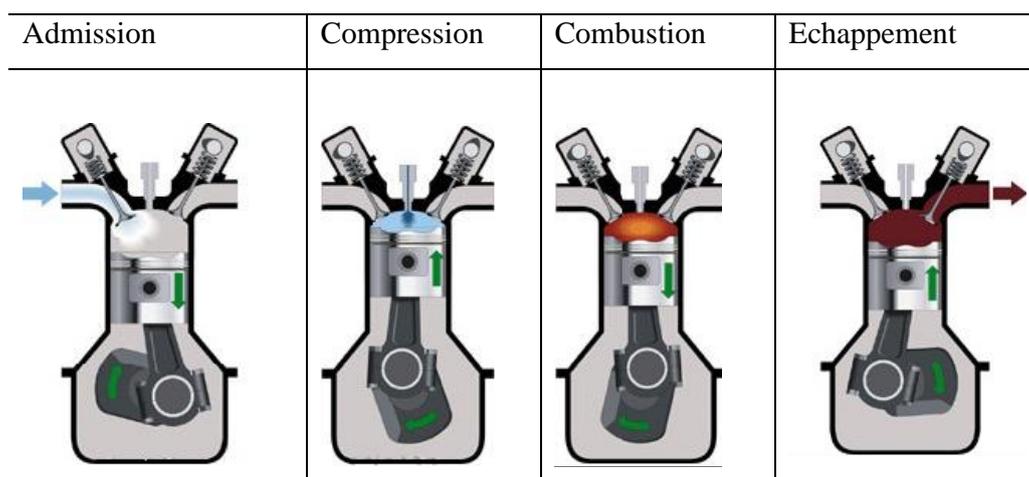
## 2. Le moteur Diesel : principe de fonctionnement et formation des polluants

### 2.1. Principe de fonctionnement du moteur Diesel

Les moteurs Diesel peuvent être aussi bien à deux temps qu'à quatre temps. Le cycle Diesel d'un moteur à quatre temps comporte [1] :

- l'admission : la soupape d'admission s'ouvre et le piston descend en aspirant l'air frais,
- la compression : la remontée du piston entraîne la compression de l'air. Malgré les pertes thermiques aux parois, la température de fin de compression est de 600 °C à 1500 °C. En fin de compression, le carburant est injecté sous forme d'un ou plusieurs jets pulvérisés dans le cylindre,
- la combustion et détente : Sitôt injecté, le carburant s'enflamme presque instantanément, sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à un allumage commandé par bougie. Il s'en suit une combustion rapide. En brûlant, le mélange augmente fortement la température et la pression dans le cylindre, repoussant le piston qui fournit une force de travail sur une bielle, laquelle entraîne la rotation du vilebrequin ou arbre manivelle,
- l'échappement : Le piston remonte et évacue les gaz brûlés par la soupape d'échappement.

Un cycle de fonctionnement correspond à deux tours de vilebrequin, c'est-à-dire deux montées et descentes du piston. Un rappel schématique de ce cycle est donné dans la Figure 2.



*Figure 2 : les quatre temps d'un moteur à allumage par compression*

Pour mieux comprendre les phénomènes de combustion dans les moteurs en général, et plus particulièrement dans les moteurs Diesel, il est important de rappeler la notion de richesse en carburant ( $\Phi$ ) s'exprime par la relation :

$$\Phi = \frac{\left| \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{carb}}} \right|_{\text{reel}}}{\left| \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{carb}}} \right|_{\text{stoec}}} \quad (1)$$

Où  $\left| \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{carb}}} \right|_{\text{reel}}$  correspond au rapport de la masse d'air par la masse de carburant effectivement utilisés dans la chambre de combustion et  $\left| \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{carb}}} \right|_{\text{stoec}}$  correspond au même rapport pris pour un mélange stœchiométrique d'air et de carburant.

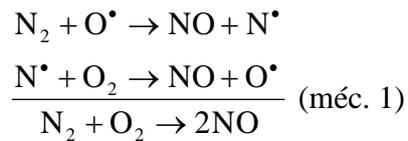
Les moteurs Diesel fonctionnent en mélange pauvre, c'est-à-dire la richesse en carburant  $\Phi$  toujours inférieure à 1. Par conséquent, les gaz d'échappement contiennent toujours une fraction importante de dioxygène.

## 2.2. Mécanisme de formation des $\text{NO}_x$ au cours de la combustion dans le moteur Diesel

Les  $\text{NO}_x$  qui représentent l'ensemble des molécules  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , sont produits lors de la combustion dans le moteur. Ces molécules ont des origines diverses et sont issues de [2] :

- l'oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : "NO<sub>x</sub> carburants",
- la réaction des intermédiaires des hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique : "NO<sub>x</sub> rapides ou précoces",
- la formation thermique des NO<sub>x</sub> par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : "NO<sub>x</sub> thermique".

Les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  sont en majeure partie constitués de monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) La majorité de  $\text{NO}$  est formée par réaction entre l'azote et l'oxygène selon le mécanisme établi par Zeldovich en 1946 [3] :



La quantité de NO produit dans la combustion dépend de la quantité de N<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> présents et de la température. Elle n'est pas directement liée à la nature du combustible. La vitesse de production de NO selon le mécanisme de Zeldovich est donnée par l'équation 2 :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{O}^\bullet][\text{N}_2] \quad (2)$$

Comme indiqué, la vitesse de formation de NO augmente exponentiellement avec la température et augmente avec la concentration d'oxygène atomique et de N<sub>2</sub>. Ainsi, la formation de NO<sub>x</sub> thermique est rapide dans les zones de flamme où la température est élevée et où la concentration en hydrocarbures est faible. Le mécanisme radicalaire en chaînes de Zeldovich est celui qui est majoritairement à l'origine de la formation des NO<sub>x</sub> dans les conditions classiques de fonctionnement des moteurs Diesel.

### **2.3. Impacts environnementaux des émissions de NO<sub>x</sub>**

Les émissions d'oxydes d'azote entraînent des phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique. Ils contribuent également à l'effet de serre et à la réduction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Les pluies acides sont dues à la transformation de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote en sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et en nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dans le cas où l'atmosphère est sèche, et en acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et en acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) dans le cas où l'atmosphère est humide. Ces retombées acides sont à l'origine d'un dépérissement des écosystèmes forestiers et aquatiques.

L'eutrophisation est liée à un enrichissement excessif des eaux en éléments nutritifs dû à un apport massif de composés azotés et phosphorés. Cet enrichissement se traduit par l'accroissement des biomasses végétales et animales conduisant à un appauvrissement critique des eaux en oxygène, et une asphyxie de l'écosystème.

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est due à la réaction entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV) par réaction avec le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire, entraînant la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, nitrates de peroxyacétyle). Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proches du sol. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de sa contribution à l'effet de serre, et de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

Les  $\text{NO}_x$  sont également nocifs pour la santé et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) est celui qui présente directement le plus de risques. Très peu soluble, il peut pénétrer profondément dans les plus fines ramifications du système pulmonaire [4]. Il agit au niveau des alvéoles pulmonaires, et conduit à l'altération de leurs structures [5]. La toxicité des  $\text{NO}_x$  est exaltée en présence d'autres polluants atmosphériques.

### **3. Différentes techniques d'élimination des NO<sub>x</sub> adaptées au moteur Diesel**

Conscients de la gravité du phénomène du bouleversement climatique et des nouveaux besoins du marché, les constructeurs automobiles ont pris des engagements importants concernant la réduction des rejets NO<sub>x</sub>. Parmi les solutions technologiques développées pour atteindre ces objectifs en matière des émissions deux approches sont possibles pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub>. La première consiste à limiter la production de NO<sub>x</sub> lors de la combustion par une adaptation de la combustion du gazole. La seconde, qui peut être couplée à la première, implique l'utilisation d'un dispositif de traitement catalytique des NO<sub>x</sub> que sont principalement le piège à NO<sub>x</sub> et le catalyseur SCR. Nous présentons ici les deux principales approches.

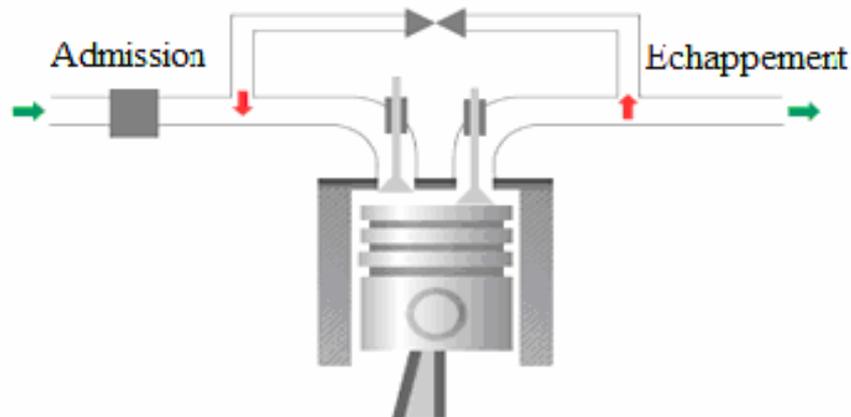
#### **3.1. Techniques de réduction des NO<sub>x</sub> à la**

##### **« source »**

Nous avons vu précédemment que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) sont formés, en majeure partie, par simple effet d'augmentation de la température et leurs émissions sont maximales pour une richesse allant de 0,9 à 0,95. Par conséquent, les procédés de réduction de ces émissions consisteront à abaisser la température de flamme lors de la combustion et à augmenter la richesse.

##### **3.1.1. L'EGR : Recirculation des gaz d'échappement**

L'objectif principal de l'EGR est de réduire la formation des NO<sub>x</sub>, par réduction simultanée de la température maximale atteinte lors de la combustion et de la concentration en oxygène.



*Figure 3 : présentation du principe de la technologie EGR*

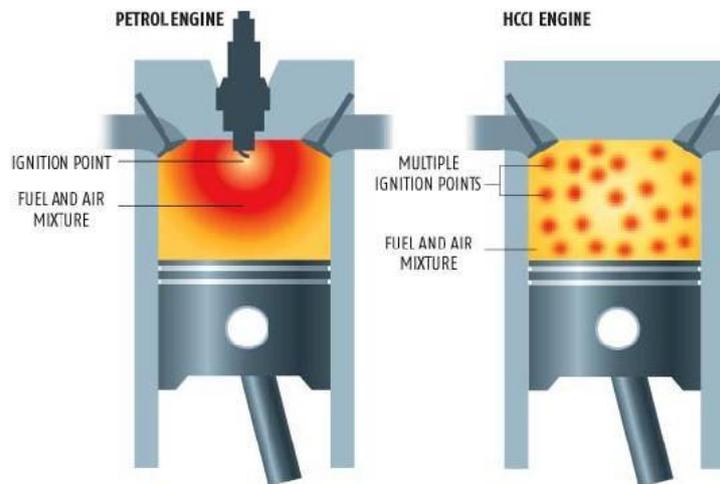
En effet, dans ce procédé, dont le principe est schématisé sur la Figure 3, une partie des gaz d'échappement est redirigée et mélangée à l'air lors de l'admission. Cette quantité de gaz d'échappement recirculée, remplace une quantité égale d'air frais.

De forts taux de recirculation de gaz d'échappement permettent d'obtenir des émissions de NO<sub>x</sub> très faibles. Dans ce cas, en l'absence de modifications du système de suralimentation, la réduction de la d'oxygène disponible accroît considérablement les émissions de suies. Il faut alors utiliser un filtre à particules pour ramener les émissions à des niveaux acceptables.

### **3.1.2. La combustion homogène de type HCCI**

Le phénomène d'auto-inflammation, tant redouté dans les anciens moteurs à essence, est ici mis à contribution pour provoquer l'inflammation instantanée de l'ensemble du volume de mélange air-carburant dans les chambres de combustion.

Qu'il s'agisse d'un moteur à essence ou Diesel, ce type de fonctionnement ne nécessite plus d'allumage en fonctionnement établi. L'auto-inflammation du mélange est obtenue par la pression et par la température du mélange Diesel préétabli HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition). Dans ce cas, la combustion hétérogène chaude classique par propagation d'un front de flamme fait place à une combustion globale homogène et plus «froide» (la température reste inférieure à 1300 °C). Ces points conduisent à l'absence de formation de particules de suies et d'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>). De tels moteurs pourraient répondre, à terme ainsi aux exigences des normes sans post-traitement des NO<sub>x</sub> ni filtres à particules.



*Figure 4 : comparaison d'une combustion HCCI et d'une combustion conventionnelle*

## 4. Les systèmes de post-traitement

Les deux principales technologies actuellement étudiées permettant répondre de à la problématique de réduction des  $\text{NO}_x$  en atmosphère oxydante sont le catalyseur SCR et le piège à  $\text{NO}_x$  ou  $\text{NO}_x$ Trap.

Le catalyseur SCR fonctionne de façon continue par l'injection d'ammoniac qui permet de réduire les  $\text{NO}_x$  de façon sélective par rapport à l'oxygène présent dans les gaz d'échappement.

Le  $\text{NO}_x$ Trap, développé par Toyota en 1994, se caractérise par un mode de fonctionnement séquentiel en deux phases :

- une longue phase de stockage en mélange pauvre pendant laquelle les  $\text{NO}_x$  émis par le moteur sont stockés dans le piège,
- une courte phase de purge en mélange riche pendant laquelle les  $\text{NO}_x$  stockés dans le piège sont réduits en azote , vapeur d'eau et dioxyde de carbone.

Nous détaillerons dans les parties qui suivent les différents principes de ces deux systèmes et les réactions chimiques se produisant au cours de leur fonctionnement.

### 4.1. La SCR- $\text{NH}_3$ ou réduction catalytique sélective des $\text{NO}_x$ par l'ammoniac

La réduction catalytique sélective (SCR) a trouvé ses premières applications dans les groupes électrogènes et les moteurs stationnaires, puis dans les gros moteurs comme ceux des navires. Elle est déjà très répandue dans les applications poids lourds et est en train d'être adaptée pour les véhicules légers avec récemment la commercialisation par DAIMLER des véhicules de marque Mercedes classe E Bluetec bénéficiant d'un dispositif de traitement de  $\text{NO}_x$  par un catalyseur SCR avec injection d'urée Adblue [7]. La technologie SCR a des rendements très élevés mais a un coût additionnel et nécessite un entretien spécifique.

#### 4.1.1. Principes et réactions mises en jeu

Les  $\text{NO}_x$  présents dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel étant principalement sous de forme de monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ), la principale réaction appelée « réaction standard SCR »

implique la réduction de NH<sub>3</sub> par NO en présence de l'oxygène. Cette réaction nécessite des quantités égales de NH<sub>3</sub> et de NO comme le montre la stœchiométrie de la réaction (1) :



Le principal challenge de cette technologie est de maintenir une activité importante sur une large gamme de température et plus particulièrement à basse température. Ainsi, il a été démontré que pour optimiser la conversion de NO<sub>x</sub> à basse température, il était nécessaire d'avoir du NO<sub>2</sub> présent dans le mélange que cette conversion était maximale pour un ratio de NO<sub>2</sub>/NO égal à 1 [8]. Dans ce cas, la réaction appelée «Fast SCR » se traduit par :



Lorsque le ratio de NO<sub>2</sub>/NO est supérieur à 1, alors NO<sub>2</sub> réagit directement avec l'ammoniac. C'est la réaction « NO<sub>2</sub>-SCR » :



Parallèlement à ces réactions sélectives et désirées, on trouve un certain nombre de réactions secondaires qui peuvent conduire à la formation de sous-produits non désirés tel que le N<sub>2</sub>O, gaz à effet de serre 310 fois supérieur au dioxyde de carbone :



A haute température, l'ammoniac peut aussi s'oxyder pour former du diazote N<sub>2</sub> et dans certains cas produire N<sub>2</sub>O et NO [9] :



De même, à basse température c'est-à-dire à T < 200 °C, on peut assister à la formation de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) qui se décompose à plus haute température et contribue à la

formation de  $N_2O$  [10]. Ces réactions parallèles vont donc se traduire par une baisse de rendement vis-à-vis de la réduction des  $NO_x$ .

#### **4.1.2. Les différents catalyseurs utilisés en SCR- $NH_3$**

A ce jour, il existe deux grandes familles de catalyseurs dédiés à la SCR par l'ammoniac : les catalyseurs à base d'oxydes métalliques tels que le vanadium et les catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur zéolithes.

##### **4.1.2.1. Les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium**

Parmi les différents oxydes utilisables, l'oxyde de vanadium déposé sur un oxyde de titane sous forme anatase est celui qui présente le plus d'intérêt pour la SCR, notamment après enrichissement avec un oxyde de tungstène ou de molybdène. Différentes études ont montré que l'ajout de  $WO_3$  [11-13] ou de  $MoO_3$  [14] sur  $V_2O_5/TiO_2$  avait un effet promoteur à la fois sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques.

Les oxydes de tungstène et de molybdène stabilisent  $TiO_2$  sous sa forme anatase. De plus, ils vont également permettre une hausse de l'acidité et de la stabilité thermique tout en limitant l'oxydation du  $SO_2$ . L'amélioration de la stabilité en présence de  $SO_2$  est expliquée par une plus faible interaction entre le titane et les sulfates par rapport aux autres oxydes ce qui confère au catalyseur une plus grande résistance face à la désactivation [13]. Le domaine de température de fonctionnement du catalyseur est également amélioré en présence de  $MoO_3$  ou  $WO_3$  [16]. Ces catalyseurs  $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$  sont largement utilisés dans les applications avec des températures de fonctionnement comprises entre 300 et 400 °C, i.e. pour le traitement des  $NO_x$  dans les installations stationnaires mais également pour application sur les poids lourds. Ce type de matériaux ne peut donc pas être retenu pour des applications de type véhicules légers puisque :

- leur température optimale de fonctionnement est supérieure à celles rencontrées dans les applications sur véhicules légers (150 °C à 300 °C),
- leur stabilité thermique est limitée par l'oxyde de titane.

Ainsi, l'utilisation des catalyseurs SCR à base de métaux supportés sur zéolithes a été envisagée.

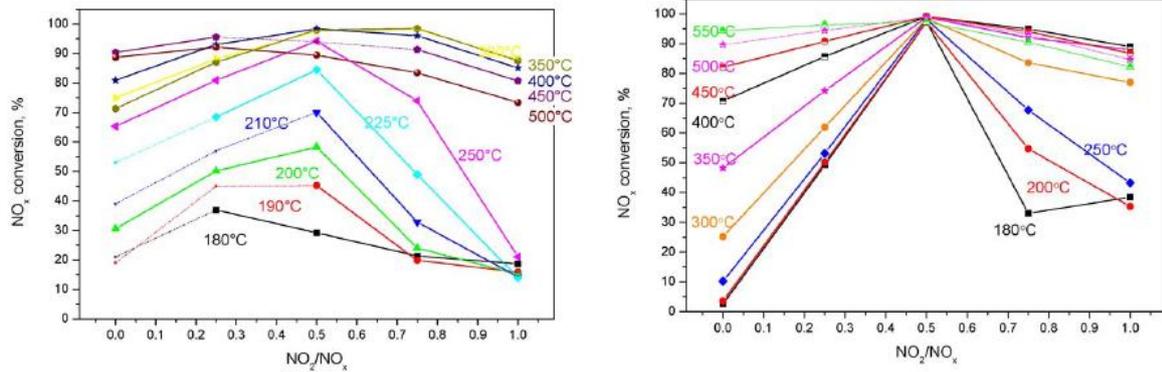
#### **4.1.2.2. Les catalyseurs à base de métaux de transitions supportés sur zéolites**

Les zéolites sont des matériaux microporeux de la famille des aluminosilicates, de formule  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].H_2O$ . La structure de la zéolithe est tridimensionnelle.

A l'origine, ils ont été proposés pour les systèmes SCR à haute température équipant les centrales de cogénération au gaz. Cependant depuis quelques années, les catalyseurs SCR à base de zéolithe suscitent un grand intérêt pour traiter les  $NO_x$  issus de sources mobiles.

Il est par ailleurs possible d'augmenter la stabilité thermique du catalyseur tout en diminuant sa tendance à la sulfatation en augmentant le ratio Si/Al.

Différents métaux peuvent être utilisés, parmi lesquels le Cuivre, le Fer, le Cérium et le zirconium. A ce jour, les catalyseurs SCR destinés à une application automobile sont essentiellement à base de cuivre sur zéolithe et de fer supportés sur zéolithe. Il existe cependant une différence d'activité entre ces deux types de catalyseurs. Il a été démontré que les catalyseurs SCR à base de cuivre avaient une meilleure capacité de stockage de l'ammoniac et étaient plus actifs que ceux au fer pour les réactions d'oxydation de  $NH_3$  et de « standard SCR » [17]. Cette différence d'activité à basse température s'expliquait par une meilleure activité du Cuivre en oxydation de NO en  $NO_2$ . De plus contrairement aux catalyseurs à base de Fer-zéolithe ceux au cuivre présente une activité en catalyse SCR beaucoup moins sensible à la présence de  $NO_2$  et au ratio  $NO_2/NO$  comme illustré sur la Figure 5. Cependant ces catalyseurs stabilisent mieux les nitrates d'ammonium en surface et ceci se traduit par une augmentation de la formation de  $N_2O$  [17].

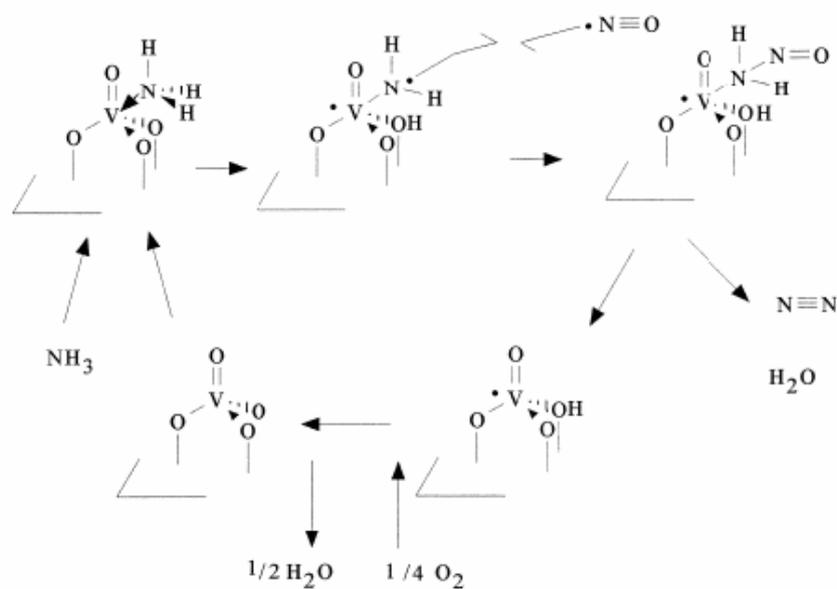


**Figure 5** : influence du ratio  $NO_2/NO_x$  sur la conversion des  $NO_x$  sur des catalyseurs à base de Fer/Zéolithe et de Cu/zéolithe.

### 4.1.3. Mécanismes des réactions mises en jeu

Les mécanismes qui décrivent les réactions de SCR ne sont pas complètement compris et divers voies et intermédiaires réactionnels ont été envisagés. Même s'ils dépendent énormément de la nature du catalyseur étudié, l'ensemble de ces mécanismes proposés présentent un caractère bi-fonctionnels, puisqu'ils font intervenir à la fois des réactions acido-basiques et oxydo-réductrices du catalyseur.

Pour les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium sur la réaction entre NO et  $NH_3$ , de nombreux auteurs s'accordent sur un mécanisme de type Eley-Rideal où NO en phase gaz, ou très faiblement adsorbé, réagit avec une espèce ammonium fortement adsorbée et activée. Parmi ces nombreux modèles envisagés dans la littérature, Ramis [18,19], et Went [20] ont proposé un mécanisme, représenté sur la Figure 6, où  $NH_3$  s'adsorberait, sur un site acide de Lewis  $V^{5+}=O$ , pour former une espèce amide  $NH_2$ , entraînant une réduction du catalyseur. Cette espèce réagirait ensuite avec NO en phase gaz, pour former un intermédiaire nitrosamide avant de se décomposer en  $N_2$  et  $H_2O$ . Le catalyseur réduit est ensuite réoxydé par l'oxygène de la phase gazeuse.

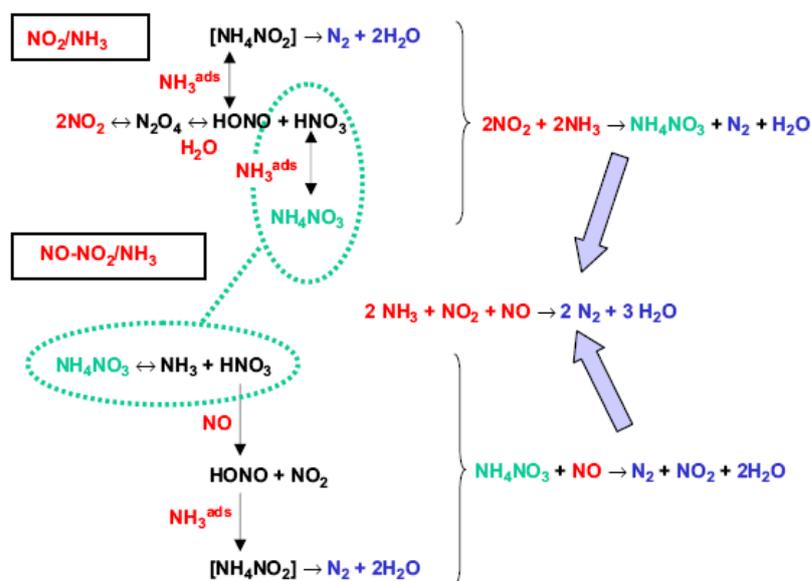


**Figure 6 :** mécanisme réactionnel proposé par Ramis [18,19]

Plus récemment Topsoe [21] a proposé un mécanisme inspiré de celui de Ramis. L'adsorption de l'ammoniac se ferait sur un site acide de Brønsted et non sur un site de Lewis.

Cependant, les modèles précédents n'ont pas pris en compte la présence de  $\text{NO}_2$  dans le mélange. Ainsi récemment, il a été proposé que  $\text{NO}_2$  pourrait être l'espèce réactive pour la réaction entre  $\text{NO}$  et  $\text{NH}_3$  en présence d' $\text{O}_2$  sur des catalyseurs à base de zéolite et que l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  était l'étape limitante de ce mécanisme.

Nova et al [15] ont étudié la réaction de SCR rapide en présence de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ . Les différents chemins réactionnels proposés sont décrits sur la Figure 7.



**Figure 7 :** mécanisme décrivant les réactions  $\text{NH}_3/\text{NO}_2$  et  $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{NO}_2$  sur des catalyseurs à base de vanadium

Selon ces auteurs, la réaction entre  $\text{NO}_2$  et  $\text{NH}_3$  se fait via la dimérisation de  $\text{NO}_2$  et conduit à la formation nitrites et de nitrites d'ammonium. Les nitrites d'ammonium étant des espèces instables, celles-ci se décomposent et forment du  $\text{N}_2$  et de l'eau. Quant aux nitrates d'ammonium, ils s'accumulent à la surface du catalyseur en l'absence de réducteur et peuvent se décomposer à haute température conduisant à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Cependant, la présence de  $\text{NO}$  dans le milieu réactionnel favorise la réduction de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  ; il s'en suit alors une décomposition de cette espèce conduisant également à la formation de  $\text{N}_2$  [22]. Ces travaux ont été effectués sur des catalyseurs à base de vanadium, néanmoins ces réactions se produiraient de la même façon sur les catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur zéolithe [22].

Même si des divergences sur le nombre et la nature des sites actifs intervenant dans ces mécanismes existent toujours, le mode de fonctionnement des catalyseurs est mieux cerné. Les propriétés catalytiques des catalyseurs SCR résulteraient de leurs propriétés redox pour l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  et la formation d'espèces nitrates et nitrites, mais aussi de leurs propriétés acides nécessaires pour l'adsorption de l'ammoniac.

#### 4.1.4. Origine de l'ammoniac

Compte tenu de la toxicité de l'ammoniac et des difficultés de stockage,  $\text{NH}_3$  est approvisionné dans le véhicule sous forme de précurseur qui libère in situ l'ammoniac. En effet,  $\text{NH}_3$  est un composé très corrosif. Les deux formes de précurseurs sont :

- le carbamate d'ammonium, précurseur solide, conduit à  $\text{NH}_3$  par décomposition,
- l'urée, précurseur liquide : son hydrolyse conduit à  $\text{NH}_3$ . C'est le précurseur le plus utilisé.

L'urée utilisée se présente sous la forme d'une solution aqueuse normalisée à 32,5 % dénommée Adblue. L'Adblue est très corrosif et nécessite pour son stockage des matériaux bien appropriés. La décomposition de l'Adblue s'effectue en 3 étapes :

- l'évaporation de l'eau qui nécessite une température supérieure à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .



- la thermolyse de l'urée et formation de l'acide isocyanique :



- l'hydrolyse de l'acide isocyanique :

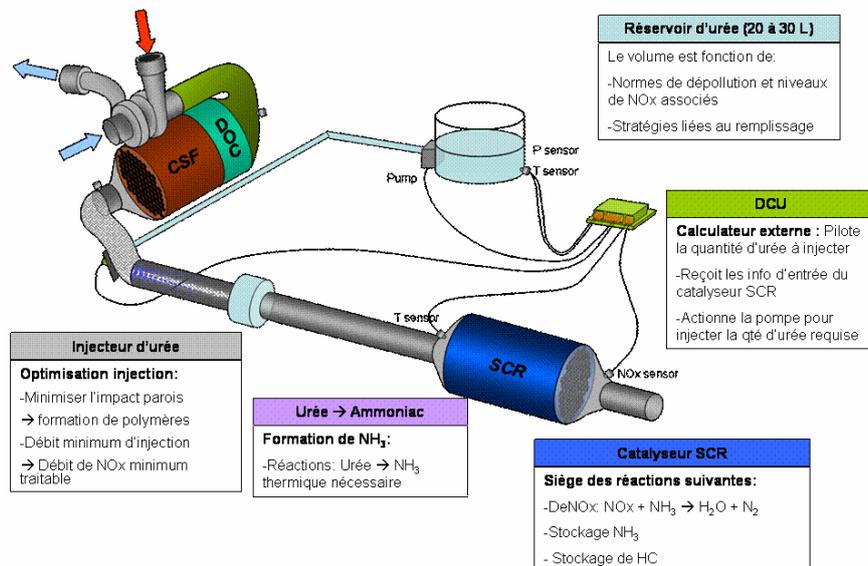


Figure 8 : schéma de principe d'une ligne d'échappement équipée d'un système SCR

La réaction de thermolyse aura lieu en amont du catalyseur alors que la réaction d'hydrolyse aura lieu le plus souvent sur les premières tranches du catalyseur SCR. Cette réaction dépend donc de plusieurs facteurs que sont la température, l'injection liée à l'homogénéité du flux. Même si cette réaction d'hydrolyse a lieu sur les premières tranches du catalyseur, elle ne sera pas le facteur limitant de la SCR car c'est une réaction très rapide, comparativement à la réaction entre l'ammoniac et les NO<sub>x</sub>. La Figure 8 présente l'instrumentation de la ligne d'échappement d'un véhicule équipé d'un catalyseur SCR.

#### **4.1.5. Conclusions**

L'avantage principal de la technologie SCR est la très grande sélectivité de la réaction de NH<sub>3</sub> avec les NO<sub>x</sub> en présence d'oxygène qui joue même le rôle de promoteur. Les catalyseurs SCR pour les sources mobiles sont généralement faits à base de cuivre ou fer supportés sur zéolithe. Dans ce procédé le contrôle du rapport NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> est primordial pour éviter l'émission de NH<sub>3</sub> n'ayant pas réagi.

A ce jour, le déploiement de cette technologie sur véhicule particulier reste lié au niveau de dépollution à atteindre pour les NO<sub>x</sub> mais également de l'espace disponible dans le véhicule pour y intégrer le système. En effet, l'implantation de ce dispositif sur les voitures pose cependant des contraintes d'encombrement, de poids et de coût mais également de fuite et de transport de l'urée. C'est pour pallier à cette dernière contrainte que de nombreux équipementiers et constructeurs ont proposé de positionner un NO<sub>x</sub>Trap en amont du SCR de sorte à produire l'ammoniac on-board. Cette technologie sera étudiée dans la cinquième partie de ce chapitre.

### **4.2. Le NO<sub>x</sub>Trap**

Le premier NO<sub>x</sub>Trap a été mis en place par Toyota en 1994 sur les moteurs essence fonctionnant en excès d'oxygène [23] et plus tard a été appliqué aux moteurs diesel. Il permet la réduction des oxydes d'azote en milieu oxydant avec un excès d'oxygène pouvant varier de 6 % à 15 % dans les gaz d'échappement d'un moteur diesel. De façon générale, le piège à NO<sub>x</sub> contient un métal noble (Pt, Rh ou Pd), et un matériau de stockage de NO<sub>x</sub> qui est un

métal alcalin ou alcalino-terreux sur un support de type oxyde (Alumine, cérine-zircone). Ce système fonctionne de façon séquentielle en alternant de deux principales phases [23] :

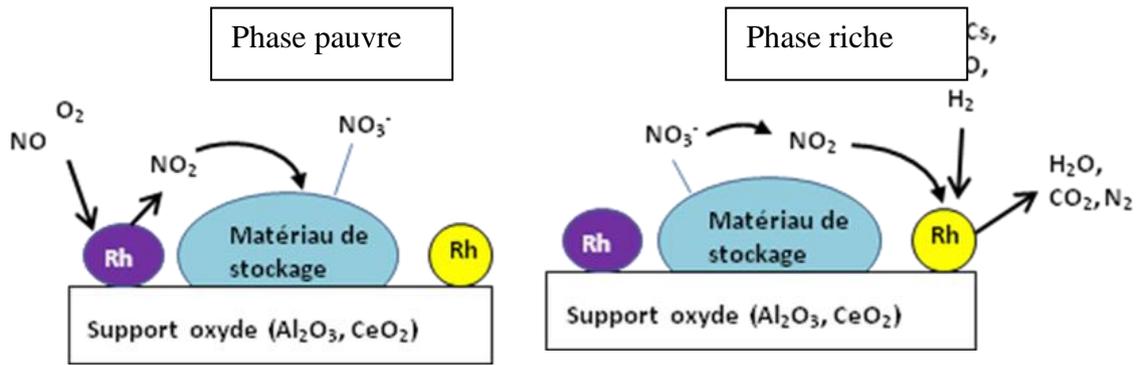
- une phase longue de stockage en atmosphère oxydante,
- une phase courte de régénération en atmosphère réductrice.

En fonctionnement normal du moteur, le NO présent en sortie du moteur est oxydé en NO<sub>2</sub> sur le métal précieux, généralement le platine. Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> formé réagit ensuite avec le matériau de stockage et l'oxygène pour former des espèces NO<sub>x</sub> adsorbés qui sont généralement des nitrates ou/et des nitrites de métal alcalin : c'est la première phase de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap appelée phase de stockage en milieu pauvre. Le NO<sub>x</sub>Trap ayant un nombre de sites de stockage limité, l'efficacité du piège diminue au cours du temps et une phase de régénération est nécessaire. Le milieu est alors basculé d'une atmosphère pauvre à une atmosphère riche pendant un temps assez court. Ce changement de richesse peut se faire par contrôle moteur ou par injection de réducteurs en amont du piège. Ces réducteurs présents réagissent alors avec les NO<sub>x</sub> stockés et en phase gaz pour former l'azote. Ces différentes étapes du fonctionnement du piège à NO<sub>x</sub> seront développées dans la partie suivante.

#### **4.2.1. Mécanisme des réactions mises en jeu**

Les mécanismes des réactions se produisant durant la phase de stockage et la purge ont fait l'objet de nombreuses études. Même s'il existe certaines divergences parmi les mécanismes proposés, il est admis que le stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> sur le piège à NO<sub>x</sub> s'effectuent généralement en cinq étapes comme illustré sur la Figure 9 [24] :

- l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>,
- l'adsorption et le stockage de NO et/ou NO<sub>2</sub> sous la forme de nitrates et/ou nitrites,
- l'injection de réducteurs ( $\lambda < 1$ ) et le changement de richesse du milieu,
- la désorption des NO<sub>x</sub>,
- la réduction des NO<sub>x</sub> sur les métaux précieux en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

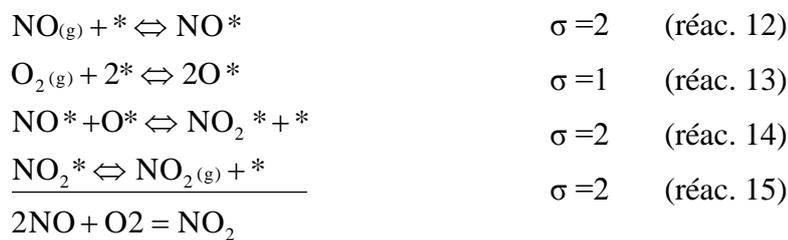


**Figure 9:** stockage et réduction des  $NO_x$  sur un  $NO_x$ Trap

#### 4.2.1.1. L'oxydation de NO en $NO_2$ ( $\Phi < 1$ )

L'oxydation de NO en  $NO_2$  est une étape importante dans le processus de stockage. En effet, l'importance de  $NO_2$  comme précurseur pour le stockage des  $NO_x$  sous forme de nitrates et /ou nitrites, a été relevée par Epling et al [24]. Cette réaction a généralement lieu sur les métaux précieux présents. Il a été montré qu'elle est limitée cinétiquement à basse température et thermodynamiquement dès 350 °C [25, 26]. Le rapport  $NO_2/NO$  augmente avec la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux.

L'oxydation de NO en  $NO_2$  peut être décrite selon un mécanisme de type « Langmuir Hinshelwood » dans lequel NO en phase adsorbée réagit avec l'oxygène adsorbé [27] :



Avec \* qui représente le site Pt et  $\sigma$  le nombre stœchiométrique

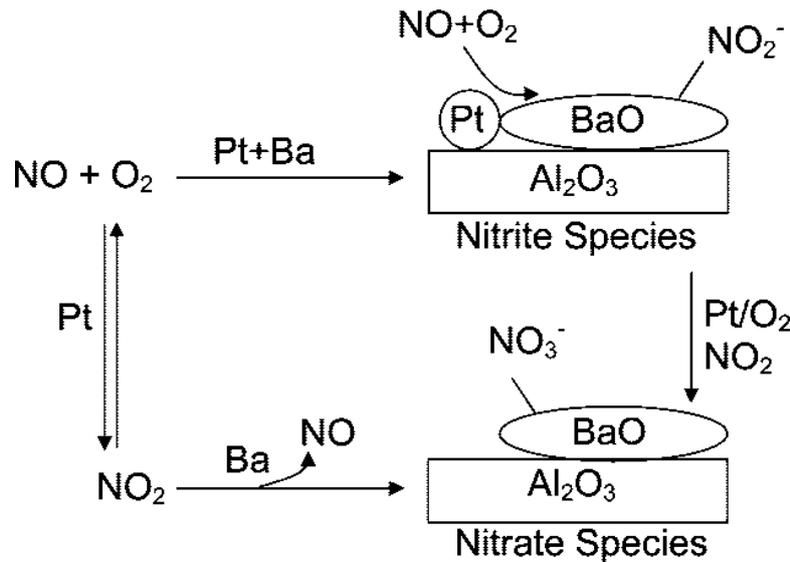
Il a été démontré que la présence de baryum diminue la vitesse de la réaction.

#### 4.2.1.2. Adsorption et stockage des NO<sub>x</sub>

Le stockage des NO<sub>x</sub> suscite beaucoup d'intérêt surtout quand il s'agit de comprendre la formation des nitrates et nitrites [26, 28, 29]. Fridel et al [26] ont proposé un mécanisme en trois étapes dans lequel NO<sub>2</sub> est d'abord très faiblement adsorbé sur BaO sous forme d'espèces BaO-NO<sub>2</sub> ; ces espèces vont ensuite se décomposer en NO et en peroxyde de baryum BaO<sub>2</sub>. C'est finalement le peroxyde de baryum qui réagissant avec NO<sub>2</sub> en phase gaz forme les nitrates de baryum comme le décrit les réactions 1 à 3.



Forzatti et al [30] ont montré sur un Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que le stockage de NO en présence d'oxygène se faisait selon deux voies parallèles : la voie « nitrates » et la voie « nitrites » comme l'illustre la Figure 10. Le premier processus se fait via la formation de NO<sub>2</sub> issu de l'oxydation de NO sur Platine suivi d'un spillover de cette espèce sur les sites de baryum pour former les nitrates de baryum et libérant ainsi une molécule de NO en phase gaz. Le deuxième mécanisme se produit selon la « voie nitrites » dans lequel NO est directement stocké sur les sites de baryum à proximité du métal précieux formant ainsi des nitrites. En général ces deux voies ont lieu simultanément et mais la prédominance de l'une ou l'autre des voies dépendant non seulement de la température de la réaction mais également du chargement en baryum. En général, pour des NO<sub>x</sub>Trap à grande teneur en Baryum, la voie nitrite est favorisée car la proximité entre les sites de Baryum et de Platine est favorisée dans ce cas. A haute température, l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est favorisée et les NO<sub>x</sub> sont majoritairement stockées sous formes de nitrates.



**Figure 10:** processus de stockage des NO<sub>x</sub> sous forme de nitrates et nitrites

De nombreuses études en spectroscopie Infrarouge s'accordent avec le mécanisme de Forzatti et al. Sedlmair et al. [31] ont étudié la formation des différentes espèces de surface ainsi que leur stabilité thermique durant la phase de stockage en présence de NO<sub>2</sub> et NO+O<sub>2</sub>. Ils ont observé qu'en présence de NO, les espèces dominantes en surfaces étaient des nitrites sur baryum et sur alumine caractérisés par des bandes à 1537, 1440, 1422, 1380, 1340, et 1206 cm<sup>-1</sup> tandis que les nitrates étaient majoritairement formées en présence de NO+O<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> et représentées par les bandes vibrationnelles à 1429, 1332, 1564 cm<sup>-1</sup>. Cependant, l'identification des types de nitrates et de nitrites associés à ces bandes vibrationnelles reste difficile à cause de nombreuses contradictions.

Les nitrates sont en plus stables que les nitrites. La stabilité de ces espèces NO<sub>x</sub> augmente selon l'ordre suivant : nitrites sur Alumine < nitrites sur Baryum (linéaires, monodentate) < nitrates sur Alumine (ponté, bidenté, chelatant bidentate) < hyponitrites sur Baryum < nitrates sur Baryum (monodentate) [31, 32].

#### 4.2.1.3. Injection de réducteurs ( $\Phi > 1$ )

La richesse est périodiquement modifiée : les réducteurs sont introduits et le piège est régénéré par la réduction des NO<sub>x</sub> stockés. Les réducteurs sont généralement H<sub>2</sub>, CO ou les

hydrocarbures. L'efficacité de réduction des  $\text{NO}_x$  dépend énormément de la nature des réducteurs qui peuvent être introduits de deux façons différentes :

a. Par contrôle moteur :

Ce fonctionnement est obtenu par modification du réglage moteur : le débit d'air admis est réduit et le taux d'EGR augmenté. On utilise en plus des post-injections tardives de carburant qui ne contribue pas à générer du couple moteur mais à élever la richesse à une valeur légèrement supérieure à 1. Dans ce cas, les gaz d'échappement contiennent maximum 4 % en  $\text{H}_2$  et 8 % en CO et des hydrocarbures tels que le propane et le propène. Mais ces modifications des réglages moteurs entraînent une surconsommation de carburant et les problèmes de dilution d'huile.

b. Par Reformage catalytique du gazole

En alternative au contrôle moteur, des laboratoires et équipements automobiles proposent d'utiliser un reformeur de gazole [33, 34,35, 36]. Un reformeur est un dispositif qui permet par catalyse de transformer un hydrocarbure en un mélange appelé réformat riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Le positionnement, et l'architecture du reformeur ainsi que la formulation du catalyseur de reformage ont fait l'objet de plusieurs publications et brevets [33,34,35,36]. D'un point de vue chimique, le reformat est obtenu selon trois principales réactions :

- la PO<sub>x</sub> ou oxydation partielle :  $\text{CH}_{1.84} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 0.92\text{H}_2 + \text{CO}$  (réac. 19)
- le dry reforming :  $\text{CH}_{1.84} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 0.92\text{H}_2$  (réac. 20)
- le steam reforming :  $\text{CH}_{1.84} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 1.92\text{H}_2$  (réac. 21)

#### **4.2.2. Désorption et réduction des $\text{NO}_x$ sur les métaux précieux**

Le mécanisme de la réduction des  $\text{NO}_x$  est à ce jour mal connu mais de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que la régénération implique d'abord la désorption des  $\text{NO}_x$  en phase gaz suivie de la réduction sur le métal précieux. Ces deux phénomènes de désorption des  $\text{NO}_x$

et de réduction ont lieu dans un temps assez court, il est donc difficile d'analyser ces deux processus séparément.

L'ensemble des processus conduisant à la désorption des NO<sub>x</sub> stockés est encore très discuté. Deux phénomènes pourraient expliquer cette désorption. D'une part, l'augmentation de la température due aux réactions d'oxydation au moment du basculement en milieu riche diminue la stabilité des nitrates et des nitrites et entraîne leur décomposition thermique [37]. D'autre part, la désorption des NO<sub>x</sub> pourrait être amorcée par la présence de réducteurs [38] et la baisse de la pression partielle en oxygène pendant la purge qui perturbe l'équilibre thermodynamique des nitrates. La désorption NO<sub>x</sub> dépendrait également de la vitesse de diffusion des NO<sub>x</sub> sur le métal précieux et de la vitesse de réduction des NO<sub>x</sub>.

Les NO<sub>x</sub> désorbés en phase gaz sont réduits par les réducteurs présents. L'efficacité de traitement des NO<sub>x</sub> ainsi que les mécanismes de cette étape dépendent énormément de la nature du réducteur et du catalyseur utilisé. Même si les mécanismes de réduction des NO<sub>x</sub> pendant la purge sont largement discutés, il a été admis que sur les NO<sub>x</sub>Trap de type Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'hydrogène était meilleur réducteur que CO à basse et moyenne température, tandis que le propane et le propène étaient uniquement actifs à haute température [39, 40, 41, 42]. Ainsi donc pour la majorité des études de mécanismes envisagés, l'hydrogène et/ou le monoxyde de carbone ont été utilisés comme réducteurs.

Le principal produit recherché lors de la réduction des NO<sub>x</sub> est l'azote. Cependant de nombreux auteurs ont montré qu'il se formait des produits secondaires que sont l'ammoniac NH<sub>3</sub> et le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O selon les conditions de réactions.

La sélectivité des trois produits dépend principalement de deux facteurs que sont la température du NO<sub>x</sub>Trap et rapport NO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub> [37]. Récemment J. Breen et al ont montré que la durée de la purge et la concentration en hydrogène jouait un rôle important sur la formation des différents produits [38].

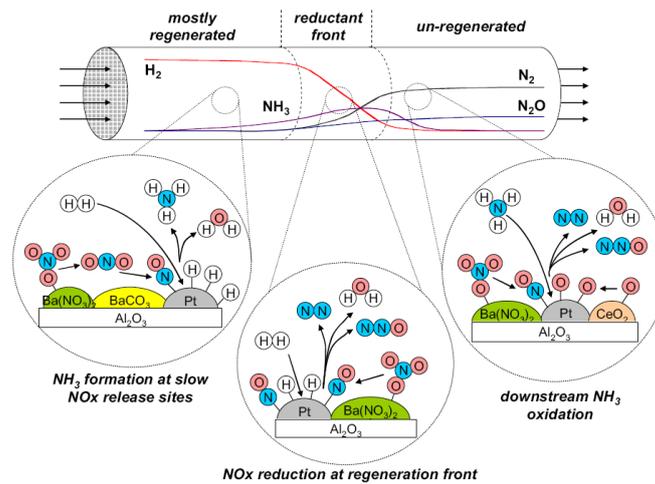
Burch et al ont proposé que la réduction des NO<sub>x</sub> désorbés pourraient se faire selon les mécanismes de la catalyse trois voies avec d'abord une dissociation de NO sur le métal précieux donnant N\* et O\* et des réactions avec les espèces CO\*, H\* ou NO\* conduisant à la formation de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> [39]. Dans ce cas la sélectivité en chacun des produits dépendrait énormément de la concentration relative des espèces H, N et O à la surface du catalyseur mais également de la température.

Le protoxyde d'azote,  $N_2O$ , est le principal produit à basse température lorsque  $H_2$  et  $CO$  sont utilisés comme réducteur. Dans le cas de la réduction avec hydrogène Jin Xu ont montré qu'il était produit à basse température pour des ratios  $NO/H_2 < 1$  [37].

L'autre produit secondaire formé est l'ammoniac ( $NH_3$ ). Ce composé est toxique et corrosif et suscite de plus en plus d'intérêt. D'une part, il pourrait représenter un intérêt dans l'optique de coupler un  $NO_x$ Trap et un SCR comme proposé par de nombreux équipementiers [39, 40, 41, 42, 43]. D'autre part, de nombreux auteurs ont montré qu'il intervenait de façon active dans le mécanisme de réduction des  $NO_x$  [30, 43, 44, 45, 46, 47].

La formation d'ammoniac dépend de la nature et de la concentration des réducteurs. En présence d'hydrogène, l'ammoniac est formé par la réaction d'hydrogénation successive des atomes d'azotes issus de la dissociation de  $NO$  sur le métal précieux pour un ratio  $NO_x/H_2 < 1$  [37]. Dans ce cas, la quantité en  $NH_3$  augmente avec la concentration en  $H_2$  et la durée de la purge [38]. Szailer et al ont observé la formation de  $NH_3$  lorsque  $CO$  était utilisée comme réducteur. Ils ont suggéré que la formation de l'ammoniac était issu de l'hydrolyse des espèces isocyanates formés par réaction entre  $N^*$  et  $CO^*$ . Ces espèces  $NCO^*$  sont formés sur le platine mais migrent sur le baryum et le support alumine. En absence d'eau, elles sont stables à basse température, mais se décomposent en  $N_2$  et  $CO_2$  à haute température. Cependant en présence d'eau, elle s'hydrolyse pour produire de l'ammoniac et du  $CO_2$  [48]. Récemment AL-Harbi et al ont montré que la quantité d'ammoniac formé diminuait lorsqu'on augmentait la concentration de  $CO$  surtout à basse température : la présence de  $CO$  empoisonnerait les sites de Platine inhibant ainsi la formation de  $NH_3$  [49].

$NH_3$  pourrait jouer un rôle important au cours de la réduction des  $NO_x$  par l'hydrogène. Selon Cumarantunge et al [46], un front de régénération se développe et traverse le  $NO_x$ Trap au cours de la phase de purge. Même si l'ammoniac est formé en même temps que  $N_2$  et  $N_2O$ , il pourrait se réadsorber et réagir à nouveau avec les  $NO_x$  stockés.



**Figure 11** : Mécanisme de réduction des  $NO_x$  proposé par J. Phil et al [45].

Un schéma similaire a été proposé par Josh Phil et al [45]. Selon ce principe de régénération, les produits secondaires que sont  $N_2O$  et  $NH_3$  sont formés de façon locale en fonction de la concentration locale en réducteur par rapport à celle des  $NO_x$  en amont du lit catalytique. Au fur et à mesure que le front se déplace dans le monolithe, l'ammoniac est oxydé par les  $NO_x$  présents en  $N_2$ . Ce dernier est mesuré avec un délai comparé à  $N_2$  et  $N_2O$  lorsqu'il n'y a plus de  $NO_x$  à réduire comme l'illustre la Figure 11.

### 4.2.3. Composition et importance des différents éléments

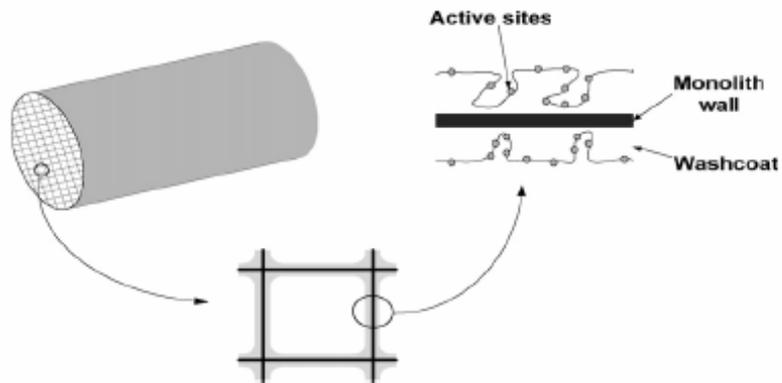
Les  $NO_x$ Trap sont généralement sous forme monolithe. Ce sont des pains catalytiques en forme de nid d'abeille. Ils sont faits de cordiérite  $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  sur laquelle est déposée la phase active appelée washcoat.

En général pour l'implantation sur les véhicules, le  $NO_x$ Trap est constitué de 2 pains accolés dans le même canning comme le montre les photos sur la Figure 13. L'encoche dans le premier  $NO_x$ Trap est prévue pour le passage d'une sonde de température en interne monolithe.

Le dépôt du washcoat se fait généralement en deux couches. Au fond, une couche contenant le platine pour l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$  et le métal alcalin ou alcalino-terreux pour le stockage des nitrates. Le métal alcalin est choisi en fonction de la fenêtre de température

d'opération du NO<sub>x</sub>Trap. Pour des hautes températures par exemple, l'utilisation du Sr et du potassium permet un meilleur stockage et une bonne résistance thermique du matériau [50].

Dans la deuxième couche en surface, le Rh est incorporé pour la réduction des NO<sub>x</sub> pendant la purge.



*Figure 12 : schéma de la structure d'un monolithe [50].*



*Figure 13 : photos du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap Bluetec contenant 2 monolithes*

Nous allons ci-après décrire en détail chacun des éléments constituant le piège à NO<sub>x</sub> ainsi leurs principaux rôles dans le fonctionnement du piège.

#### 4.2.3.1. Le métal précieux

Le métal précieux joue un rôle très important dans le fonctionnement d'un piège à NO<sub>x</sub>. Il assure l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> dans la phase de stockage également la réduction des oxydes d'azote en milieu riche. Parmi les métaux nobles, les plus utilisés dans la formulation d'un NO<sub>x</sub>Trap sont le platine, le palladium et le rhodium. En général, le chargement en métal est de l'ordre de 0,5 à 2 % et la dispersion varie entre 20 à 80 % [51, 52, 53].

Le platine est le plus utilisé et les catalyseurs de type Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont fait l'objet de nombreuses recherches. De ces études, il en ressort que le chargement en platine, la dispersion du métal sur le support, et la distribution de la taille des particules détermine l'activité du catalyseur. Cependant d'autres facteurs tels que le précurseur utilisé pour la méthode de synthèse, l'état d'oxydation du platine, l'interaction avec le support et la distance qui le sépare du site de stockage ont été identifiés comme étant des facteurs importants pour atteindre des bonnes performances en activité de stockage et de réduction de NO<sub>x</sub> [51 à 61].

Même si la plupart des NO<sub>x</sub>Trap étudiés sont chargés principalement en platine, de nombreux auteurs revendiquent l'importance de l'ajout de rhodium pour l'efficacité optimale du piège à NO<sub>x</sub>. En effet, ce métal utilisé surtout en catalyse trois voies est surtout reconnu pour ses propriétés réductrices des NO<sub>x</sub>. Joseph Theis et al [62] ont comparé l'adsorption et la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap avec et sans rhodium. Les résultats montrent que le platine est indispensable et incontournable pour l'adsorption et le stockage des NO<sub>x</sub> surtout à basse température, en favorisant l'oxydation de NO alors que le rhodium est utile pour la réduction des NO<sub>x</sub> à basse température et donc à la purge du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap. En conséquence, l'échantillon bimétallique Pt/Rh a donné les meilleures performances à toutes les températures.

D'autre part, comparés au NO<sub>x</sub>Trap monométallique à base de platine, celui contenant le rhodium a un meilleur OSC (Oxygen Storage Capacity). L'OSC est importante pour la désorption des NO<sub>x</sub> pendant la purge du catalyseur.

R. Burch et al ont montré que l'avantage d'un catalyseur à base de rhodium est lié à sa capacité d'augmenter et de favoriser la production de N<sub>2</sub> pendant les périodes basculement riche/pauvre et pauvre/riche [63]. Dans le cas d'un catalyseur sans Rhodium, l'azote est produit uniquement pendant le basculement pauvre/riche. Leurs études ont été réalisées dans

des conditions très proches d'un fonctionnement, avec un temps de stockage de 1-2 minutes et de régénération de 1-2 secondes.

Finalement, la présence du rhodium pourrait promouvoir la réaction de water gas shift à basse température lorsque CO est utilisé comme réducteur. En effet, cette réaction produirait de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub> ; L'hydrogène étant un très bon réducteur des NO<sub>x</sub> à basse température.

Pour la plupart des cas étudiés, l'efficacité de stockage des NO<sub>x</sub> et l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> décroît selon l'ordre suivant des catalyseurs : Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, des études XPS ont montré que Pt<sup>0</sup> et Rh<sup>0</sup> s'oxydaient en Pt<sup>2+</sup> et en Rh<sup>3+</sup> en conditions pauvres. Il a été observé dans ce cas une augmentation de la dispersion de Rhodium en surface de 35 % et une diminution de celle de Platine de près de 70 %. Ceci expliquerait la diminution des performances du bimétallique Pt-Rh comparé au monométallique Pt pour l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>.

#### **4.2.3.2. Le matériau de stockage**

Les alcalins et alcalino-terreux sont généralement utilisés comme matériaux de stockage à cause de leur grande basicité. De nombreuses études ont été effectuées sur des catalyseurs à base de baryum sur alumine ; des questions restent cependant sans réponse sur le chargement optimal en Baryum, la nature exacte des sites de baryum et le rôle de la taille des particules de baryum sur l'efficacité du piège.

Concernant la nature des sites de baryum, selon Lietti et al [64], les espèces présentes sur un catalyseur de type Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont principalement BaO, Ba(OH)<sub>2</sub> et Ba(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le stockage des NO<sub>x</sub> a lieu sur ces trois espèces par ordre de basicité décroissante c'est-à-dire d'abord sur BaO, suivi de Ba(OH)<sub>2</sub> et finalement sur Ba(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La prédominance de l'une ou l'autre de ces espèces dépend de la présence d'autres composés tels que H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>, de la température mais également du chargement en baryum.

Concernant le chargement optimal en Baryum, Castoldi et al [65] ont montré que l'augmentation de la quantité de baryum dans la formulation du catalyseur améliorerait le stockage des NO<sub>x</sub>. Ils ont proposé que ceci pourrait être dû à une augmentation de la proximité entre le platine et le baryum qui favoriserait le processus de stockage des NO<sub>x</sub>. Cependant au-delà d'une certaine teneur en baryum, la dispersion et les propriétés catalytiques du platine étaient affectés négativement dû à un recouvrement par le baryum. Ce

phénomène entraîne donc une diminution de la quantité de  $\text{NO}_2$  formé pendant le stockage et une perte de l'efficacité du  $\text{NO}_x$ Trap.

Cependant, le principal inconvénient de l'utilisation du baryum est sa grande sensibilité au soufre. Ainsi, en alternative à l'utilisation de Baryum, d'autres métaux alcalino-terreux ou alcalins peuvent être utilisés.

Takeuchi et Matsumoto [66] ont observé que le remplacement partiel du baryum par le magnésium améliore le stockage des  $\text{NO}_x$  à basse température c'est-à-dire à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  et la résistance à l'empoisonnement au soufre. D'autres alcalino-terreux tels que le Sr et le Ca peuvent aussi être utilisés en remplacement partiel ou total du baryum avec le principal avantage d'être plus résistant à l'empoisonnement au soufre [67, 68, 69].

L'utilisation des métaux alcalins est un nouveau concept et de en plus populaire. En effet, ces composés, le potassium est le plus utilisé et le plus étudié. Toops et al ont quantifié les  $\text{NO}_x$  stockés sur  $\text{Pt/K/Al}_2\text{O}_3$  au moyen une étude DRIFT. Le potassium dispersé à la surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  remplace les groupes OH présents par des groupes OK. Ceci entraîne une augmente la capacité de stockage des  $\text{NO}_x$  de  $6,2\text{ }\mu\text{moles de NO}_x/\text{m}^2$ . Notons que dans ces conditions, la majorité des  $\text{NO}_x$  sont stockés sous formes de nitrates [69]. L'impact de la présence du potassium lors de la purge a été étudié par Lesage et al. [70]. Ces auteurs ont montré que le potassium, en augmentant la basicité du catalyseur, permettait de diminuer les émissions de  $\text{NO}_x$  pendant la purge et d'augmenter la sélectivité en  $\text{N}_2$ .

#### **4.2.3.3. Le support**

Les métaux précieux ainsi que le matériau de stockage sont dispersés que le support et ce dernier joue un rôle important dans les mécanismes de réactions de fonctionnement du  $\text{NO}_x$ Trap. En effet, la nature du support utilisé, de par ses propriétés physico-chimiques impacte de façon directe la stabilité et l'activité des différents éléments dispersés.

L'alumine est le support le plus utilisé pour les pièges à  $\text{NO}_x$ . Le principal avantage de cet oxyde est qu'il présente une grande surface spécifique pour la dispersion du baryum et du platine. En plus, il pourrait représenter un site important de stockage des  $\text{NO}_x$  sous forme de nitrates et/ou nitrites surtout à basse température comme l'ont montré des études réalisées sur analyse de surface en spectroscopie Infrarouge [71]. Il est néanmoins admis que les nitrates/et nitrites formés sur Baryum sont plus stables que ceux sur alumine [71].

L'adjonction d'autres composés que ce soit des oxydes ou des métaux tels que le cobalt pourrait affecter l'activité catalytique de diverses façons en modifiant par exemple la stabilité thermique du catalyseur.

L'utilisation de catalyseurs supportés sur cérine zircon ou alumine-cérine zircon attire le plus d'attention [71 à 74]. En effet, la présence de cérine dans la formulation du catalyseur pourrait améliorer la résistance au soufre du piège à NO<sub>x</sub>. De même, Corbos et al [75] ont montré que l'élimination du soufre était facilitée sur un catalyseur de type Pt-Ba/Ce<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> avec 90 % des sulfates converti à 550 °C tandis que sur Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seulement 55 % était converti.

L'ajout de TiO<sub>2</sub> en augmentant l'acidité du support, contribue également à améliorer la résistance au soufre des pièges à NO<sub>x</sub> [76].

#### **4.2.4. Influence des conditions de réaction sur l'efficacité d'un piège à NO<sub>x</sub>**

La plupart des études sur les pièges à NO<sub>x</sub> ont été effectuées dans des conditions différentes de celles de la réalité c'est-à-dire en absence de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O. Ces deux composés sont pourtant présents en grande quantité dans les gaz d'échappement, il est donc important d'étudier leur impact sur la phase de stockage et de purge.

##### **4.2.4.1. Influence de la présence de H<sub>2</sub>O**

Les études menées ont montré que la présence de l'eau influençait surtout la phase de stockage et très faiblement la purge. Cet effet qu'il soit bénéfique ou inhibiteur dépend de la température mais aussi de la formulation du NO<sub>x</sub>Trap.

Lietti et al [77] ont étudié l'influence de la présence de l'eau à 200, 300 et 400 °C pendant la phase de stockage des NO<sub>x</sub>. Ils ont conclu que la présence d'eau modifiait les propriétés basiques du Baryum en transformant BaO en Ba(OH)<sub>2</sub> qui est moins basique et donc moins actif pour le stockage des NO<sub>x</sub>. L'eau améliore le stockage à basse température, tandis qu'à haute température la quantité de NO<sub>x</sub> stockés était inférieur de 30 % à celle en absence ce

composé. Afin d'expliquer cet effet bénéfique à basse température, Joseph Theis et al ont supposé que l'eau pourrait améliorer le spillover de  $\text{NO}_2$  du Platine vers sites de stockage pendant la phase pauvre en formant de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  qui réagirait avec les sites de Baryum pour former les espèces nitrates [62]. L'eau pourrait créer également la migration des nitrates de l'alumine vers le baryum conduisant à une adsorption minimale de  $\text{NO}_x$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Concernant la phase de purge du  $\text{NO}_x$ Trap, lorsque l'hydrogène est utilisé comme réducteur, la présence de l'eau n'affecte pas l'efficacité de réduction des  $\text{NO}_x$ . A contrario, en présence de  $\text{CO}$ , l'eau réagit avec ce réducteur pour produire de l'hydrogène améliorant ainsi le traitement des  $\text{NO}_x$  à basse température [62].

#### **4.2.4.2. Influence de la présence de $\text{CO}_2$**

La présence de  $\text{CO}_2$  inhibe le stockage des  $\text{NO}_x$  sur les catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et cet effet inhibiteur augmente avec la teneur en Baryum et la température de stockage [78]. En effet, l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur  $\text{Pt/BaO/Al}_2\text{O}_3$  conduit à la formation de différents types de carbonates (monodentés, pontés, bidentés) qui a cause de leur grande stabilité inhibe le stockage des  $\text{NO}_x$ . Fridell et al ont observé sur un  $\text{NO}_x$ Trap  $\text{Pt/BaO/Al}_2\text{O}_3$  que la quantité de  $\text{NO}_x$  stocké diminuait en présence de  $\text{CO}_2$  [79]. A contrario, la présence de  $\text{CO}_2$  a cependant un effet bénéfique sur le stockage des  $\text{NO}_x$  sur les catalyseurs supportés sur  $\text{CeO}_2$  [78].

Balcon et al ont observé que la présence de  $\text{CO}_2$  pendant la purge du  $\text{NO}_x$ Trap favorisait la désorption des  $\text{NO}_x$  stockés en phase gaz par le remplacement des nitrates en surface par des carbonates [80]. Des résultats contradictoires ont montré un effet inhibiteur de  $\text{CO}_2$  au cours de la phase de purge à des températures supérieures à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{H}_2$  car la réaction inverse de water gas shift se produit et conduit à la formation de  $\text{CO}$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . La présence de  $\text{CO}$  formé pourrait empoisonner les sites de Platine et empêcher ainsi une réduction des  $\text{NO}_x$ .

#### **4.2.5. Désactivation des pièges à NO<sub>x</sub>**

La perte d'activité des NO<sub>x</sub>Trap résulte conjointement d'un empoisonnement au soufre et d'un vieillissement thermique. Il apparait que dans les conditions de fonctionnement le soufre est l'une des principales causes de désactivation. Cependant, après exposition à des températures supérieures à 800 °C comme pendant la désulfuration du NO<sub>x</sub>Trap, le vieillissement thermique devient prédominant.

##### **4.2.5.1. Désactivation en présence du soufre**

Le principal inconvénient qui limite l'utilisation des pièges à NO<sub>x</sub> est leur grande sensibilité au soufre. En effet, les composés organiques soufrés présents dans le carburant sont convertis en SO<sub>2</sub> au cours de la combustion. SO<sub>2</sub> est oxydé ou réduit en produits indésirables et la nature des produits dépendant de la stœchiométrie du mélange gazeux et de la température. Les données thermodynamiques indiquent que SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> prédomine en milieu oxydant tandis qu'en milieu réducteur, l'espèce prédominante attendue est H<sub>2</sub>S.

Pour mieux comprendre la désactivation du NO<sub>x</sub>Trap en présence du soufre, il s'avère nécessaire de comprendre les interactions possibles entre le dioxyde de soufre et les différents matériaux du NO<sub>x</sub>Trap :

##### **a. Formation des sulfures sur les métaux précieux**

L'empoisonnement au soufre est plus important en milieu réducteur qu'en milieu oxydant. Le soufre dans ce cas est présent à l'état de sulfure provenant d'une adsorption dissociative et inhibe donc la réduction des NO<sub>x</sub> par les réducteurs présents.

##### **b. Formation des sulfates sur le baryum et l'alumine**

SO<sub>2</sub> présent dans les gaz d'échappement s'oxyde sur les métaux précieux et réagit avec le support et le matériau de stockage pour former des sulfates d'aluminium et de baryum Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et BaSO<sub>4</sub>. La formation de sulfates d'Al est plus lente que celle de baryum et Strehlau et al précisent que l'alumine serait sulfatée après la saturation du matériau de stockage [81]. La formation de sulfates de baryum est donc la cause principale de la

désactivation du piège à  $\text{NO}_x$  : il existerait une compétition d'adsorption entre les  $\text{NO}_x$  et les  $\text{SO}_x$  sur les sites de stockage.

Ce phénomène est sensible à la richesse du mélange, à la température et au protocole de vieillissement du catalyseur [82].

#### **4.2.5.2. Désactivation thermique**

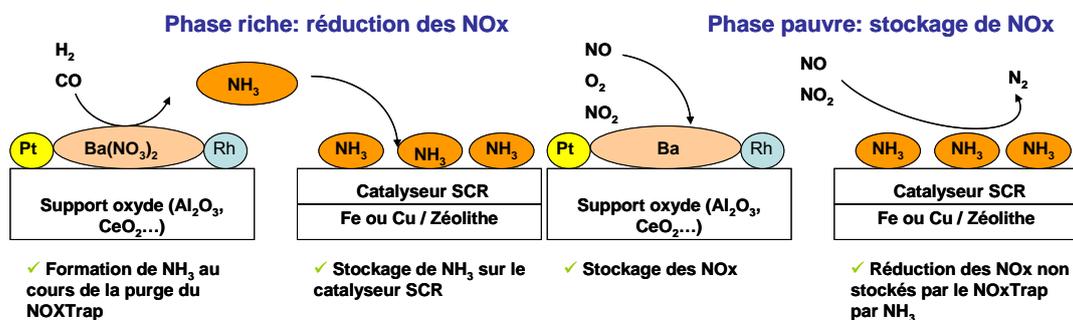
La désactivation par traitement thermique des catalyseurs a très peu été étudiée. En effet, après un vieillissement hydrothermal (10 % vol  $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ ) à des températures supérieures à  $750^\circ\text{C}$ , l'efficacité du catalyseur en stockage des  $\text{NO}_x$  diminue [83]. La plupart des auteurs considère la perte de l'activité thermique comme liée à la perte de la fonction métallique et/ou de la fonction de stockage. Pour le platine, les traitements thermiques entraîne une recristallisation du métal qui conduit à une augmentation de la taille des particules. Le frittage des particules de platine est dû à une migration des particules qui s'agglomèrent. Il est à noter que ces phénomènes sont irréversibles.

D'autre part, il a été envisagé une réaction entre le matériau de stockage et le support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formant une phase  $\text{BaAl}_2\text{O}_3$  [84]. Ce phénomène conduit à une perte des sites d'adsorption de  $\text{NO}_x$ . Il a été également invoqué une diminution de l'interface Pt/Ba qui conduirait essentiellement à une forte diminution de l'étape de spillover des  $\text{NO}_x$  depuis le platine vers le matériau de stockage.

## 5. Le couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR

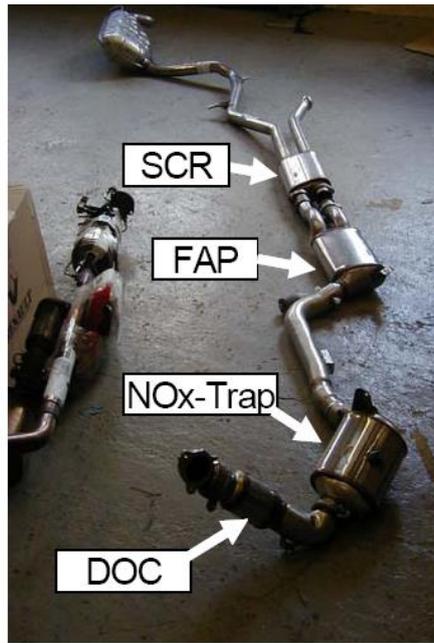
### 5.1. Principes

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de former de l'ammoniac au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap. Même si les émissions de ce composé ne sont pas réglementées à ce jour, il est toxique et corrosif. De plus, l'un des freins majeur à l'utilisation des catalyseurs SCR pour l'application automobile est l'approvisionnement en ammoniac. C'est pour pallier à ces deux problèmes que l'utilisation d'un catalyseur placé en aval d'un NO<sub>x</sub>Trap a été mise en place et fait l'objet de nombreuses revendications par des équipementiers et constructeurs automobiles au travers de brevets [40 à 44]. L'objectif est d'apporter à la fois une solution aux émissions d'ammoniac en sortie de NO<sub>x</sub>Trap et à la nécessité de disposer d'un réservoir d'urée pour faire fonctionner un catalyseur SCR tout en améliorant l'efficacité de traitement des NO<sub>x</sub> sur l'ensemble du système.



*Figure 14 : schéma décrivant le principe du couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR.*

Le principe de ce couplage est décrit sur la Figure 14: la quantité d'ammoniac formé au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap est stockée sur le catalyseur SCR. Puis, il réduit les NO<sub>x</sub> non traités au cours de la phase pauvre qui suit. Peu de publications existent sur les performances du système de couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR néanmoins l'ensemble des études réalisées ont montré une augmentation de l'efficacité de réduction des NO<sub>x</sub> comparée à celle obtenue sur chacun des deux systèmes pris séparément [40 à 44, 85 à 87].



*Figure 15 : photo de la ligne d'échappement Bluetec*

Ce système a trouvé ses premières applications pour les véhicules de type poids lourd et a été récemment adapté pour véhicules légers avec la commercialisation par DAIMLER des véhicules de marques Mercedes E Bluetec. Ces véhicules bénéficient d'un dispositif de traitement de  $\text{NO}_x$  par un couplage d'un  $\text{NO}_x$ Trap et d'un catalyseur SCR. Ainsi, comme illustre la Figure 15, la ligne d'échappement de la Mercedes E320 CDI Bluetec est composée d'un catalyseur d'oxydation, d'un  $\text{NO}_x$ Trap placé à environ 25 cm du catalyseur d'oxydation, d'un filtre à particules à 100 cm du  $\text{NO}_x$ Trap et d'un catalyseur SCR placé à 40 cm du filtre à particules.

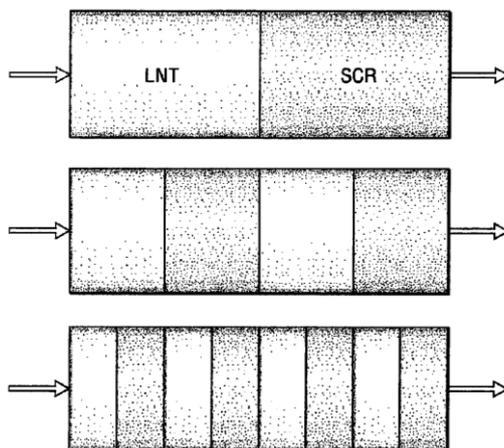
Le fonctionnement de ce système dépend de plusieurs facteurs. Dans le paragraphe qui suit, nous allons présenter les paramètres clés qui entre en jeu dans l'efficacité du ce système.

## 5.2. Paramètres clés déterminant l'efficacité du système

### 5.2.1. Positions des 2 systèmes

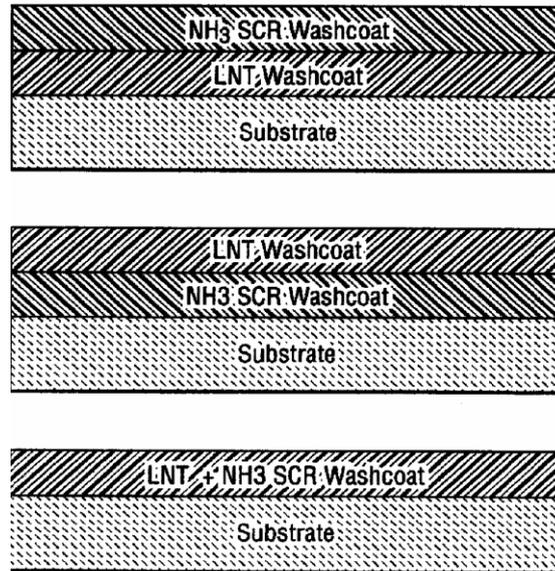
Sur la ligne d'échappement de la Mercedes E320 CDI Bluetec, le NO<sub>x</sub>Trap et le catalyseur SCR sont situés dans deux Canning différents. D'autres auteurs ont montré qu'il était possible d'améliorer la conversion des NO<sub>x</sub> en plaçant les substrats du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR dans le même Canning [44]. Ainsi H. Gandhi et al ont évalué la performance du système NO<sub>x</sub>Trap+SCR dans trois configurations différentes comme l'illustre la Figure 16: le premier système contient le substrat de NO<sub>x</sub>Trap juxtaposé à un catalyseur SCR. Dans les deuxième et troisième configurations, le NO<sub>x</sub>Trap et le catalyseur SCR sont coupés respectivement en deux et en quatre et placé dans le canning de façon à les alterner à chaque fois.

Leurs résultats ont montré que plus la distance entre les pains était petite et plus grande était la conversion des NO<sub>x</sub>. En effet pour une meilleure efficacité du système, l'ammoniac formé sur le NO<sub>x</sub>Trap doit être immédiatement stocké sur le catalyseur SCR. Ainsi plus la distance entre le NO<sub>x</sub>Trap et le catalyseur SCR est grande et plus la probabilité que l'ammoniac soit reconverti en NO<sub>x</sub> est élevée.

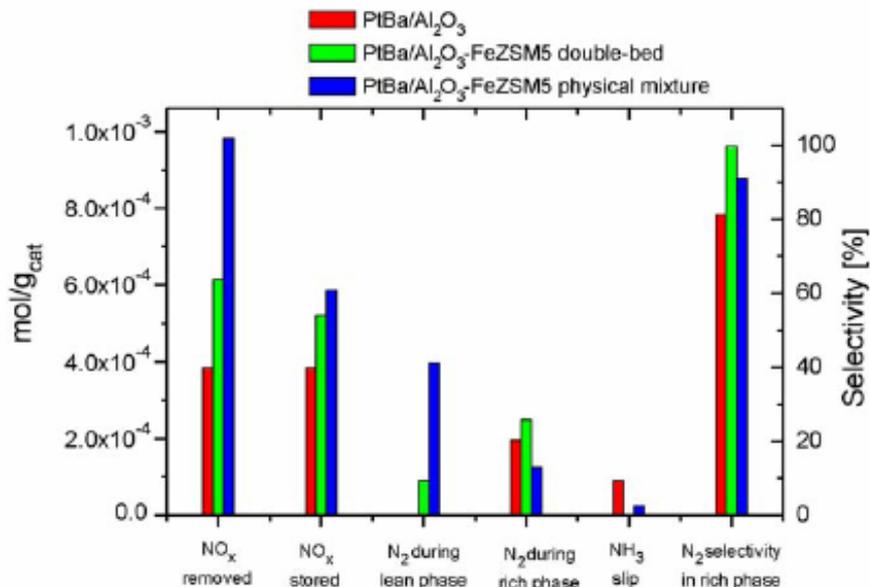


*Figure 16 : schéma de différentes configurations du positionnement du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR dans le Canning lors d'un couplage NO<sub>x</sub>Trap+SCR*

Une autre variante de ce système est d'incorporer la formulation du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur dans le même substrat et trois cas ont été proposés comme l'illustre la Figure 17. Dans les deux premiers cas, le washcoat est composé de deux couches : au fond une couche contenant le NO<sub>x</sub>Trap, le catalyseur SCR étant situé dans la couche à la surface et vice versa dans l'autre cas.



**Figure 17** : schéma de différentes imprégnations possibles des washcoats dans un système de couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR.



**Figure 18** : Comparaison des performances catalytiques de NO<sub>x</sub>Trap Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du système de couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap+ SCR

Dans ces conditions, la première couche devra être suffisamment poreuse pour permettre le contact entre les gaz et la phase active de la deuxième couche. Il a finalement été envisagé de mélanger le substrat du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR de façon homogène ou hétérogène dans un même substrat.

Comme le montre la Figure 18, la configuration la plus efficace est obtenue lorsque les deux substrats sont mélangés. En effet, l'on remarque une augmentation de la quantité des NO<sub>x</sub> stockés au cours de la phase de stockage de même que la quantité éliminée sur l'ensemble des deux phases. On note également une augmentation de la quantité d'azote formée pendant la phase de stockage, montrant que l'ammoniac stocké pendant la purge réagit effectivement avec les NO<sub>x</sub> pour les réduire en N<sub>2</sub>.

### **5.2.2. Effet de la température**

Les performances du système du couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR dépendent énormément de la température. Il a été démontré à l'unanimité que l'efficacité du système augmente avec la température. A. Lindholma et al [85] ont montré par exemple que la température optimale de fonctionnement de ce système correspond à 300 °C, température à laquelle où 99,5 % des NO<sub>x</sub> étaient éliminés. Cet effet promoteur de la température pourrait s'expliquer par le fait que l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> augmente avec la température et que la présence de NO<sub>2</sub> améliore l'activité en SCR.

Ce n'est néanmoins plus le cas au-delà de 400 °C. En effet, même si la formation de l'ammoniac est toujours favorisée, il existe une compétition entre l'oxydation de l'ammoniac qui est très favorisée à cette température et les réactions de réductions de NO<sub>x</sub>.

### **5.2.3. Effet de la concentration en hydrogène et de la nature du réducteur**

Quand l'hydrogène est utilisé comme réducteur l'activité des catalyseurs devient indépendante de la configuration des deux systèmes, qu'il s'agisse de 2 lits catalytiques ou d'un mélange physique des 2 substrats. Par contre lorsque CO est présent, l'amélioration des

performances catalytiques est obtenue en mixant les deux substrats. La formation de  $\text{NH}_3$  issus de l'hydrolyse des isocyanates est favorisée en présence de Cu-zéolithe.

La formation d'ammoniac dépend de la fraction molaire des atomes H et N en surface et donc de la concentration en hydrogène disponible pendant la purge. La concentration en hydrogène lors de la purge a donc un impact fort sur l'efficacité du système associant un  $\text{NO}_x$  Trap et un catalyseur SCR. Ceci est valide uniquement à basse et moyenne température car à plus haute température, il existe une concentration optimale en hydrogène au-delà de laquelle on observe un effet inhibiteur de l'ammoniac sur les réactions SCR quand de grandes concentrations d'hydrogène sont utilisées.

## 6. Bilan bibliographique

Cette étude bibliographique montre qu'un très gros effort en recherche a déjà été réalisé afin de réduire les émissions de  $\text{NO}_x$  en sortie des moteurs Diesel.

De nombreuses hypothèses ont ainsi été envisagées pour y parvenir, avec la plupart du temps des résultats difficiles à mettre en œuvre mais encourageant.

Ainsi depuis quelques années déjà, deux techniques prometteuses ont attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs et constructeurs automobiles : la SCR- $\text{NH}_3$  et le système de piège à  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ Trap. Les travaux de recherches sur ces deux systèmes sont bien avancés, la première étant déjà opérante sur poids lourds. Cependant la mise au point est relativement longue et difficile et certaines améliorations sont encore indispensables.

Pour répondre aux prochaines normes européennes de plus en plus contraignantes, les constructeurs vont devoir proposer des solutions de plus en plus innovantes présentant une très bonne efficacité de traitement des  $\text{NO}_x$ .

Parmi celles proposées, le système de couplage de  $\text{NO}_x$ Trap et du catalyseur SCR est une des solutions proposées et qui fait l'objet de notre étude. Nous avons pu constater au cours de cette étude bibliographique la complexité liée à la mise en œuvre de ce système et ceci permet d'annoncer les difficultés auxquelles nous allons être confrontés durant la réalisation de ce travail. D'une part, maîtriser à la fois les conditions de formations de l'ammoniac sur le  $\text{NO}_x$ Trap et son stockage et la conversion des  $\text{NO}_x$  sur le catalyseur SCR, ces deux systèmes opérant dans des conditions relativement différentes.

L'autre difficulté est également est liée au fait il existe très peu de références bibliographiques traitant du système de couplage du  $\text{NO}_x$ Trap et du catalyseur SCR sur lesquelles on pourra s'appuyer.

Grace à la complémentarité de nos moyens d'analyses, à la fois en conditions réelles en conditions laboratoire, nous allons essayer de mieux comprendre les conditions favorables à la formation d'ammoniac et étudier les performances globales de ce système.

La description de ces différents moyens d'analyses et dispositifs expérimentaux sera faite ans le chapitre II qui suit.

## 7. Références bibliographiques

- [1] A. Martin, L'automobile : La technique automobile de l'apprentissage à la maîtrise, Delta et Spes( 1995),399
- [2] G. de Soete, Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse, Technip,( 1976)
- [3] J.Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions, Acta Physiochimica, U.R.S.S., Vol XXI, No.4, Academy of Science of the USSR, 1946
- [4] M.Mustapha, Nitrogenous Air Pollutants: Chemical and Biological, Implications Effects of nitrogen dioxide on lung metabolism, GrosJean,(1979), 165-178
- [5] C.Voisin C., Approche 'in vitro' de l'action des polluants gazeux d'origine automobile sur la défense phagocytaire de l'appareil respiratoire, Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, 85( 1980) 44-49
- [6] J.Armor, Catalysis Today. 38 (1997) 163-167.
- [7] [www.aecc.be](http://www.aecc.be)
- [8] G.Madia, M.Koebel, M.Elsener, A.Wokaun, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 181-190.
- [9] V.I.Parvulescu, P.Grange, B.Delmon, Catalysis Today 46 (1998) 233-316.]
- [10] M.Koebel, G.Madia, M.Elsener, Catalysis Today 73 (2002) 239-247.
- [11] G.Oliveri, G.Ramis, G.Busca, V.Sanchez Escrisbano, Journal of Materials Chemistry 8 (1998) 2525-2531
- [12] G.Ramis, G.Busca, C.Cristiani, L.Lietti, P.Forzatti, Langmuir 8 (1992) 1744-1749
- [13] C.Cristiani, M.Belotto, P.Forzatti, F.Bregani, Journal of Materials Research. 8 (1993) 2019-2025.
- [14] J.M.Amores, V.Sanchez Escrisbano, G.Busca, Journal of Materials Chemistry 5 (1995) 1245-1249.
- [15] L.Lietti, I.Nova, G.Ramis, P.Forzatti, F.Bregani, Journal of Catalysis 187 (1999) 419-423
- [16] J.PYang, R.T Chen, Applied Catalysis A 80 (1992) 135-141.
- [17] M.Colombo, I. Nova, E.Troncini, Catalysis Today 3 (2010) 223-230.
- [18] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, Applied Catalysis 64 (1990) 259-278.
- [19] L.Lietti, G.Ramis, F. Berti, G. Busca, P.Forzatti, Catalysis Today 42(1998) 101-116
- [20] G.T.Went, L.J.Leu, R.Rosin, A.Bell, Journal of Catalysis 134 (1992) 492-498
- [21] N.Y. Topsoe, J.H.Dumesic, Journal of Catalysis 151 (1995) 226-241.

- [22] C.Ciardellia, I.Nova, *Chemical Engineering Sciences* 62 (2007) 5001-5006
- [23] N.Takahashi, H.Shinjoh, T.Iijima, T.Suzuki, K.Yamazaki, K. Yokota, K. Kasahara, *Catalysis Today* 27 (1996) 63-69
- [24] S.Roy , A.Baiker, *Chemical Review* 109 (2009), 4054-4091
- [25] M.Al-Harbi, W.S.Epling, *Catalysis Letters* 130 (2009),121-128
- [26] W.S.Epling, L.E.Campbell, A.Yezerets,N.WCurrier, J.E.Parks, *Catalysis Reviews* 46 (2004), 46, 163-245
- [27] L.Olsson; B.Westerberg; H. Persson,E. Fridell,M. Skoglundh; B.Andersson, *Journal of Physical Chemistry. B* 103 (1999), 10433-10439.
- [28] L.Olsson, H.Persson,E. Fridell; M.Skoglundh;B. Andersson, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 105, 6895-6906.
- [29] S.Matsumoto, *Catalysis. Today* 29( 1996), 43-45.
- [30] P.Schmitz, R.Baird, *Journal of Physical Chemistry. B* 106 (2002) 4172-4180
- [31] P.Forzatti, L.Castoldi, I.Nova, E.Lietti, *Catalysis Today* 117 (2006) 316-320.
- [32] C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* 214 (2003) 308-315
- [33] A.Desikusumastuti,M.Happel, L.Dumbuya, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 6477-6486.
- [34] W. LaBarge, Brevet n° US20060179717
- [35] J. Bonadies, G.Fattic, Brevet n° US20070107308
- [36] J. Ciosek , O. Lecea, D.Nowlen, H.Simpkins, S.Thomas, Brevet n° EP 1787949
- [37] J.Neels, X.Li, R.Sederquist, A.Boulet, W.Logan Brevet n° WO2008131562
- [38] W.S. Epling,L.E.Campbell, A.Yezerets, N.Currier, J.E.Parks, *Catalysis Reviews* 46( 2004) 163-245
- [39] X.Jin, M.Harold, V.Balakotaiah , *Applied catalysis B, Environmental* 89 (2009), 73-86
- [40] J.P.Breen, C.Rioche, R.Burch, C.Hardacre, F.C.Meunier ,*Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 178-186
- [41] R. Burch, J.P. Breen, F.Meunier, *Applied Catalysis B Environmental.* 39 (2002) 283-289
- [42] Jr.Mccarthy, E.James , Brevet WO 2006131825
- [43] H.Hu, Brevet US 20070012032
- [44] J.McCarthy, J.Walter, Brevet WO 2007063406
- [45] F.Duvinage, B.Keppeler,B.Krutzsch, M.Paule, M.Weibel, Brevet US 20070028601
- [46] Jr.Mccarthy, E.James , Brevet WO 2006131825
- [47] J.Pihl, J.Parks, C. Daw, T.Root, SAE technical Paper 013441 (2006)

- [48] L. Cumararatunge, S.Mulla, A. Yezerets, N.W.Currier, W.N. Delgass ,F.H. Ribeiro Journal of Catalysis 24,(2007), Pages 29-34
- [49] L.Lietti , I.Nova, P.Forzatti Journal of Catalysis 257 (2008) 270-282
- [50] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Journal of Catalysis 239 (2006) 51-59
- [51] M.AL-Harbi, W.S. Epling ,Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 315-325
- [52] V.Tomasic ,Catalysis Today 119 (2007) 106-113
- [53] C.Scholz, V.Gangwal, M.de Croon, J.C.Schouten, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 143-150
- [54] V.Medhekar, V.Balakotaiah,M.P .Harold, Catalysis Today 121 (2007) 226-236.
- [55] I.Nova, L.Lietti, P.Forzatti, Catalysis Today 136 (2008),128-135.
- [56] S.H.Kim; Y.H.Chin, G.G.Muntean, A.Yezeretz, N.Currier, W.Epling, Topics in Catalysis 56 (2011) 70-77
- [57] H.Y.Chen, H.Hess, C. Peden, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 8815-8821
- [58] P.Schmitz, R.Kudla, A.Drews, A.Chen, C.Lowe-Ma, R.McCabe; W.Schneider, C.Goralski, Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 246-256.
- [59] Anderson, J. A.; Bachiller-Baeza, B.; Fernandez-Garcia, M. Journal of Physical Chemistry 5 (2003), 4418-4427
- [60] X.G. Li, M.Meng,P.Y.Lin, Y.L.Fu, T.D.Hu, Y.N.Xie,J.Zhang, Topics in Catalysis 22 (2003) 111-115.
- [61] Y.Su, M.Amiridis, Catalysis Today 96 2004, 31-41
- [62] G.Dutta, U.Waghmare, T.Baidya, M.Hegde, Journal of Material Chemistry 19( 2007) 6430-6436
- [63] H.Abdulhamid, J.Dawody, E.Fridell, M.Skoglundh, Journal of Catalysis 244 ( 2006) 169-182
- [64] J.Theis , J.Ura , R.W. McCabe , SAE technical Paper n° 2007-01-1055
- [65] J.P. Breen , R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 150–159
- [66] L.Lietti,P.Forzatti, I.Nova, E.Tronconi, Journal of Catalysis 204 ( 2001) 175-191.
- [67] L.Castoldi, I.Nova, L.Lietti, P.Forzatti, Catalysis Today 96 (2004) 43-52.
- [68] M.Takeuchi, S. Matsumoto, Topics in Catalysis 28( 2004),151-156.
- [69] P.H. Han, Y.K.Lee, S.M.Han, H.K.Rhee,Topics in Catalysis 16( 2001)165-170.
- [70] H.Y.Huang, R.Q.Long,R.T.Yang, Energy Fuels 15 2001 205-213.

- [71] T.J.Toops, D.B.Smith, W.S.Epling, J.E.Parks, W.P.Partridge, *Applied Catalysis B: Environmental* 58( 2005) 255-264.
- [72] T.Lesage, C.Verrier, P.Bazin, J.Saussey, S.Malo, C.Hedouin, G.Blanchard, M.Daturi, *Topics in Catalysis* 30 (2004) 31-36.
- [73] B.Westerberg, E.J.Fridell, *Applied Catalysis A* 165( 2001) 249-263
- [74] F.Rohr, S.D.Peter, E.Lox, M.Kogel,A.Sassi,L.Juste, C.Rigaudeau, G.Belot, P.Gelin, M.Primet, *Applied Catalysis B:Environmental* 56( 2005) 201-212.
- [75] F.Rohr, U.Gobel, P.Kattwinkel, T.Kreuzer, W.Muller, S.Philipp, P.Gelin, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007)189-197
- [76] J.Park, H.Cho,S.Park; I.Nam, G.K.Yeo, J.K.Kil, Y.Youn, *Topics in Catalysis* 42 ( 2007) 61-64
- [77] Corbos, E. C.; Courtois, X.; Bion, N.; Marecot, P.; Duprez, D. *Applied Catalysis B Environmental* 80 (2008) 62-71
- [78] Huang, H. Y.; Long, R. Q.; Yang, R. T. *Applied Catalysis B: Environmental* 33, (2001) 127-136
- [79] L.Lietti, P.Forzatti, I.Nova, E. Tronconi, *Journal of Catalysis* 204( 2001) 175-191
- [80] E.C Corbos, X.Courtois, N.Bion, P.Marecot, D.Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 ( 2007), 357-367.
- [81] E.Fridell, M.Skoglundh, B.Westerberg, S.Johansson, G.Smedler, *Journal of Catalysis* 183( 1999) 196-209.
- [82] S.Bacon, C.Potvin, L.Salin, J.F.Tempere, G.Djega-Mariadassou, *Catalysis Letters* 60 (1999) ,39-43
- [83] R. Bonzi, L. Lietti , L. Castoldi, P. Forzatti *Catalysis Today* 151 (2010) 376–385
- [84] E.Corbos,M.Haneda, X.Courtois,P.Marecot, D.Duprez, H.Hamada, *Catalysis Communications* 10 ( 2008),137-141
- [85] A. Lindholma, H.Sjöwalla, L.Olssona, *Applied Catalysis B Environmental* 98, ( 2010) 112-121
- [86] E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada,*Applied Catalysis A: General* 365( 2009) 187-193

# **Chapitre II :**

## **Techniques expérimentales**

<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>61</b>
1. INTRODUCTION .....	63
2. DESCRIPTION DES CATALYSEURS.....	64
2.1. <i>Catalyseurs industriels</i> .....	64
2.2. <i>Catalyseurs modèles</i> .....	64
2.2.1. Synthèse des catalyseurs .....	64
2.2.1. Synthèse du support Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
2.2.2. Imprégnation du baryum et du platine par imprégnation humide .....	65
2.3. <i>Mise en forme et prétraitement du catalyseur avant le test catalytique</i> .....	66
3. MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS AU BANC MOTEUR .....	68
3.1. <i>Le moyen d'essais</i> .....	68
3.2. <i>Les lignes d'échappement</i> .....	69
3.3. <i>Moyens d'analyse</i> .....	72
3.4. <i>La Baie 5 gaz d'Environnement SA</i> .....	73
3.4.1. Mesure des hydrocarbures imbrûlés totaux.....	73
3.4.1. Mesure des NOx totaux (NO et NO <sub>2</sub> ) par chimiluminescence.....	74
3.4.2. Mesure de CO et CO <sub>2</sub> .....	74
3.4.3. Mesure d'O <sub>2</sub> .....	76
3.5. <i>La Baie FTIR</i> .....	76
3.6. <i>Spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS)</i> .....	78
4. MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS OPERANDO.....	79
4.1. <i>Description du dispositif expérimental</i> .....	79
4.2. <i>Moyens d'analyse</i> .....	81
4.2.1. Spectrométrie de masse .....	82
4.2.2. Spectroscopie Infrarouge in-situ .....	82
4.2.2.1. Cellule gaz.....	82
4.2.2.2. Cellule solide.....	83

# 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux, des moyens d'analyse des gaz et à la description des méthodes de synthèse et de caractérisation des catalyseurs utilisés.

L'étude expérimentale est fondée sur deux moyens d'essais. Le premier est un banc moteur, qui associé à des moyens d'analyses chimiques, permet des études de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap dans des conditions réelles de post-traitement des gaz d'échappement émis par le moteur diesel.

Le second est un banc de gaz synthétique qui permet de réaliser l'étude des cycles de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap dans des conditions représentatives du banc moteur, avec l'utilisation principalement de la spectroscopie infrarouge pour l'identification d'espèces intermédiaires.

La finalité de ces essais est d'apporter un éclairage sur les constats obtenus au banc moteur et de donner des éléments de compréhension sur le comportement du NO<sub>x</sub>Trap lorsque la purge de celui-ci est réalisée au moyen d'un réformat, dans la perspective du couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap avec un catalyseur SCR.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première décrit les différents matériaux ainsi que leur synthèse utilisés au cours des différents tests. La seconde présente les différentes techniques utilisées pour la mise en œuvre des essais au banc moteur. Enfin la dernière est consacrée à la description du dispositif expérimental mis en place au laboratoire pour la réalisation des tests opérando ainsi que des méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des espèces intermédiaires et des produits finaux.

## 2. Description des catalyseurs

### 2.1. Catalyseurs industriels

Les matériaux utilisés lors des essais sur banc moteur sont développés par des imprégneurs industriels et ont été fournis par la Direction des matériaux de Renault (DiMat). Ils se présentent sous forme classique de monolithe. Pour des questions de confidentialité, leurs formulations détaillées ne peuvent pas être présentées dans ce manuscrit. Une partie des essais étant consacrée à l'étude de l'impact du rhodium sur l'efficacité d'un NO<sub>x</sub>Trap, nous avons testé deux formulations différentes : un contenant du rhodium et le deuxième dépourvu de ce métal. Les caractéristiques des matériaux sont résumées dans le Tableau 2

*Tableau 2 : caractéristiques des matériaux utilisés au banc moteur*

	<b>Volume (litre)</b>	<b>Dimensions (mm)</b>	<b>Formulation</b>
NO <sub>x</sub> Trap	2,6	132,1x132,1x161	Pt-Pd-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Pd/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Catalyseur SCR	3,1	143,8x143,8x152,4	Fer/Zéolithe

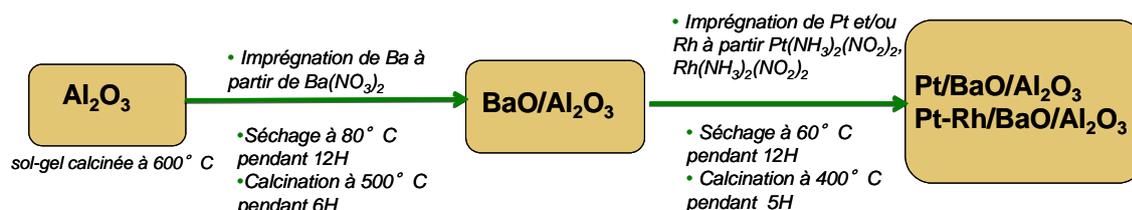
### 2.2. Catalyseurs modèles

#### 2.2.1. Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés pour l'étude au laboratoire sont à base de métaux nobles (Pt, Rh) dispersés sur un support alumine modifié par ajout d'oxyde de baryum Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils sont obtenus par imprégnation successives de baryum et de platine sur une alumine sol-gel synthétisée au laboratoire.

**Tableau 3:** teneur massique en platine, rhodium et baryum des catalyseurs synthétisés

Catalyseurs	% en Ba	% en Pt	% en Rh	Masse de la pastille (mg)
Pt/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1	0	11
Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1	0,5	11,6 mg



**Figure 19 :** protocole de synthèse des catalyseurs

### 2.2.1. Synthèse du support $Al_2O_3$

Le support alumine a été synthétisé au laboratoire à partir d'une méthode sol-gel. L'alcoolate (50ml d'ASB : aluminium-tri-sec-butoxide) est dissout dans 100 ml de butan-2-ol à 85°C sous agitation. L'hydrolyse est effectuée dans 35 ml d'eau avec un rapport molaire  $R = H_2O/ASB = 10$ . Après hydrolyse, la solution est maintenue pendant 1h à 85°C sous agitation puis 1 heure à température ambiante sans agitation.

Le gel obtenu est séché sous vide à l'évaporateur rotatif à 40°C. L'alumine est obtenue après évaporation, du solvant résiduel, séchage à l'étuve à 100°C pendant 12 heures puis calcination à 600°C (40°C/min) pendant 5h.

### 2.2.2. Imprégnation du baryum et du platine par imprégnation humide

L'imprégnation est la méthode la plus commune utilisée pour imprégner le baryum ainsi que le platine ou le rhodium à la surface du catalyseur. Un support poreux est mis en contact avec une solution, souvent aqueuse contenant l'élément à imprégner. Le solide est alors séché

puis le catalyseur est activé thermiquement pour révéler la phase active. La solution d'imprégnation de baryum a été préparée à partir de nitrate de baryum à 99% dissout dans 100 ml d'eau distillée. Après imprégnation et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le précurseur séché est calciné à 500°C sous air pendant 5 heures, conditions nécessaires pour formation BaO sur l'alumine.

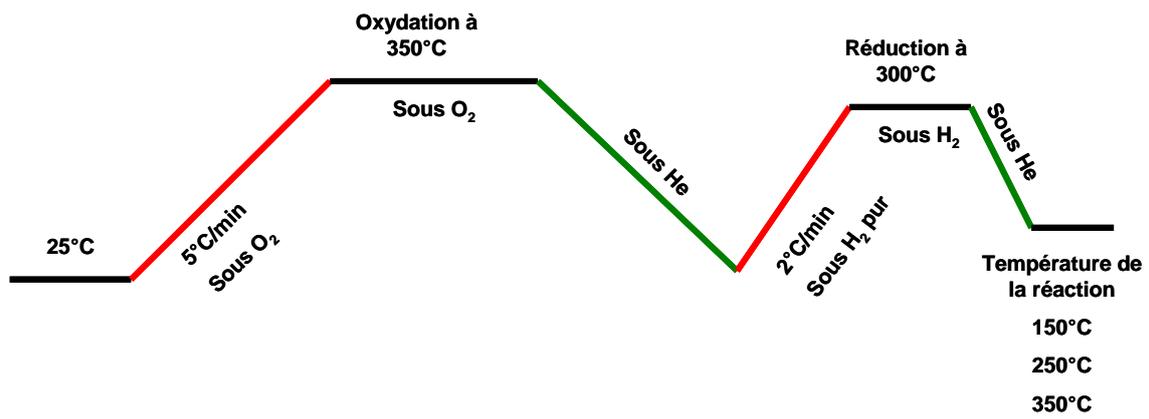
Le métal est ensuite imprégné. Les solutions d'imprégnation du platine et du rhodium sont obtenues respectivement à base de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  et de  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  dissous dans l'eau. Le solvant est ensuite évaporé au l'évaporateur rotatif puis séché à 80°C à l'étuve pendant une nuit. Les deux catalyseurs sont ensuite calcinés à 400°C sous flux d'air.

### **2.3. Mise en forme et prétraitement du catalyseur avant le test catalytique**

Avant chaque test, le catalyseur est broyé et pressé afin d'obtenir une pastille de 2 cm<sup>2</sup>. Dans le cas de nos essais, les pastilles obtenues pèsent respectivement 11 mg et 11, 6 mg pour les catalyseurs Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La pastille obtenue est ensuite placée dans le porte-échantillon et prétraitée selon un cycle de prétraitement constitué d'une oxydation et d'une réduction. Le protocole utilisé est schématisé sur la Figure 19 suivant :

- Oxydation à 350 °C sous flux d'oxygène pendant 2 heures. Cette étape permet d'éliminer le dioxyde de carbone présent à la surface du catalyseur sous forme de carbonate de baryum Ba (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d'obtenir de l'oxyde de Baryum BaO.
- Purge sous Hélium de 350 °C à la température ambiante suivie d'une réduction sous hydrogène à 300 °C. Le but ici est d'avoir le métal noble platine ou rhodium sous forme métallique Pt<sup>0</sup> ou Rh<sup>0</sup>.



*Figure 20 : Protocole de prétraitement de la pastille avant le test catalytique.*

### 3. Mise en œuvre des essais au banc moteur

#### 3.1. Le moyen d'essais

Les essais ont été conduits au CERTAM (Centre d'Etude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteurs) localisé à Saint Etienne du Rouvray. Le CERTAM, qui fait partie pôle de compétitivité Moveo, a été le prestataire de Renault pour la réalisation des travaux effectués au banc moteur dans le cadre de la thèse.

Les essais ont été effectués au moyen d'un banc moteur dynamique équipé d'un moteur Diesel à injection directe M9RB 760 de 1995 cm<sup>3</sup>, développant 175 chevaux. Le moteur est accouplé à une machine asynchrone qui permet de réguler un régime et un couple moteur y compris dans des conditions transitoires de variation du couple mécanique. Il en résulte la possibilité de pouvoir simuler des roulages dynamiques d'un véhicule dans des conditions très proches de conditions réelles. Le véhicule simulé, dans le cadre de ces essais, est un Espace IV.



*Figure 21 : photographies du pupitre de commande du banc moteur et du moyen d'essais implanté dans la cellule*

Pour garantir la répétabilité des essais, le liquide de refroidissement est thermo-régulé à une température de 90 °C. L'air frais admis dans le moteur est régulé en hygrométrie (45 % de la

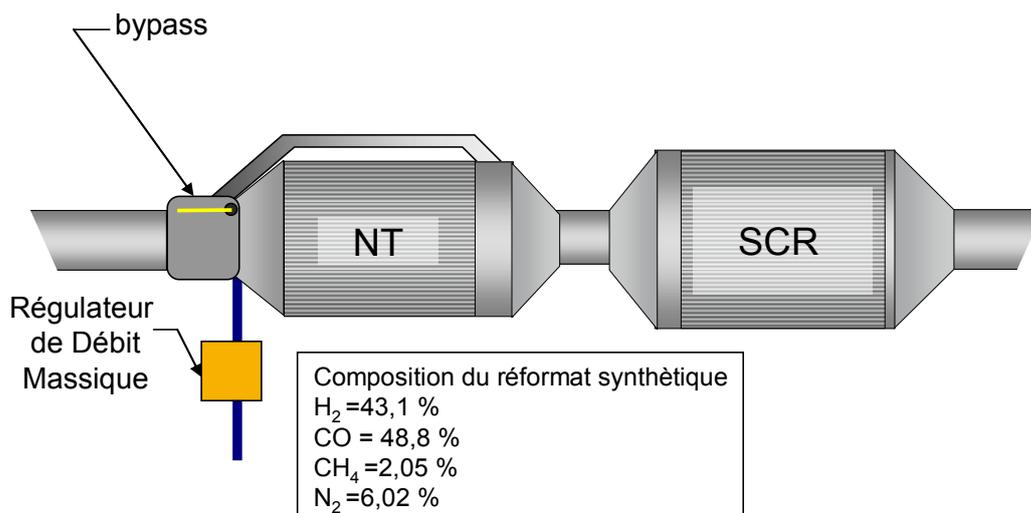
vapeur saturante) et en température (25 °C). Le moteur est instrumenté par des thermocouples, non montés sur le moteur série, en vue de contrôler les conditions de son fonctionnement. Il est équipé d'un calculateur « émuable » Bosch qui permet de faire des changements sur l'ensemble des paramètres de fonctionnement du moteur, d'obtenir une lecture des moyens de diagnostics (thermocouples, débitmètre d'air, capteurs de position des actionneurs...) et d'accéder aux valeurs estimées par le calculateur (couple moteur, débit carburant par coup d'injecteur...). Ces opérations sont réalisées au moyen du logiciel INCA V16 (développé et commercialisé par ETAS) et gérées par un PC.

### **3.2. Les lignes d'échappement**

Les essais au banc moteur étant menés dans le cadre d'un projet Renault portant sur le développement d'un réformeur gazole, deux lignes d'échappement ont été utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Mais pour les deux lignes, le principe de purge du NO<sub>x</sub>Trap reste identique : au moment de la purge, les gaz d'échappement sont déviés du NO<sub>x</sub>Trap au moyen d'un bypass, alors que simultanément du réformat riche en hydrogène (H<sub>2</sub>) et en monoxyde de carbone (CO) est injecté juste en amont du NO<sub>x</sub>Trap. Le NO<sub>x</sub>Trap voit alors un gaz riche en réducteur (H<sub>2</sub> et CO) en absence d'oxygène, ce qui rend possible la réduction des NO<sub>x</sub> préalablement piégés. Entre deux purges, les gaz d'échappement passent au travers du NO<sub>x</sub>Trap, ce qui permet le piégeage des NO<sub>x</sub> et donc leurs épurations des gaz d'échappement. Les deux lignes d'échappement peuvent être équipées d'un catalyseur SCR.

La première ligne d'échappement n'est pas équipée d'un reformeur et on utilise une injection de réformat en bouteille (réformat dit « synthétique »). Pour des raisons de coût, les teneurs du réformat synthétique en H<sub>2</sub> et en CO, respectivement de 43 % et 48 % en fraction volumique complétés par de l'azote, sont doublées par rapport à la composition caractéristique d'un véritable réformat. Lors de la purge du NO<sub>x</sub>Trap, les gaz d'échappement sont déviés du NO<sub>x</sub>Trap au moyen du by-pass et simultanément du réformat synthétique est injecté en amont du NO<sub>x</sub>Trap, ce qui provoque sa purge. Le débit du réformat est contrôlé au moyen du régulateur de débit massique (RDM).

Cette ligne a été exploitée pour des essais de validation du concept de purge par réformat et pour les premières études sur les conditions de formation d'ammoniac (NH<sub>3</sub>).

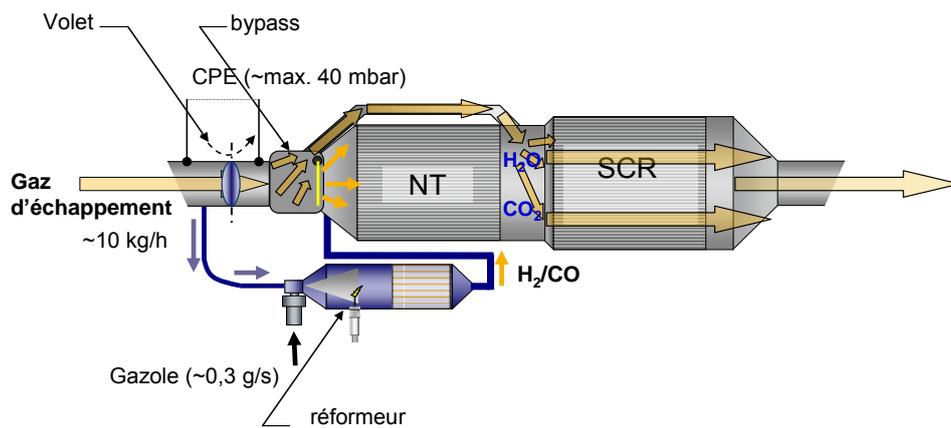


*Figure 22 : ligne d'échappement utilisant une injection de réformat synthétique.*

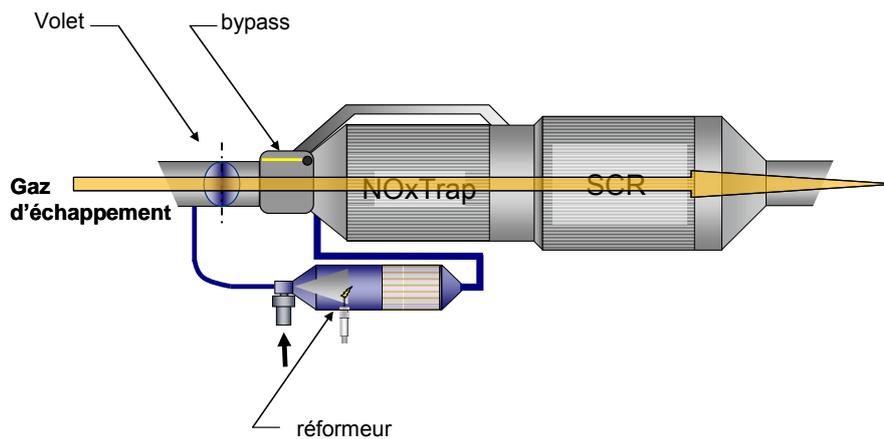
La seconde ligne exploitée comporte un reformeur gazole. Pour des raisons de confidentialité, seule une brève description du reformeur développé par Renault est donnée ici. Le reformeur permet la conversion des hydrocarbures du gazole en un mélange de gaz appelé réformat, composé d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'azote et d'hydrocarbures non réformés (principalement sous forme de méthane). Le reformage est obtenu par un catalyseur à base de rhodium qui permet l'oxydation partielle du gazole. Le comburant est ici les gaz d'échappement, mais seule une fraction du débit est exploitée. Le reformeur est raccordé à la ligne d'échappement au moyen d'une ligne secondaire. Un volet pilotable en position angulaire est implanté dans la ligne d'échappement entre le piquage de la ligne secondaire et le  $NO_x$ Trap. Son rôle est de générer une contre pression dans la ligne principale. En modifiant la position angulaire du volet, on modifie la contre pression et on peut ainsi contrôler le débit des gaz d'échappement qui alimente le reformeur.

La Figure 24 (a) présente la ligne dans son fonctionnement nominale : les gaz d'échappement passent à travers le  $NO_x$ Trap qui stocke les  $NO_x$  (pendant une phase qui dure quelques minutes). La figure 24 présente la ligne pendant la purge du  $NO_x$ Trap : les gaz d'échappement sont déviés du  $NO_x$ Trap au moyen d'un bypass. Simultanément des gaz d'échappement sont envoyés vers le réformeur au moyen d'un volet qui génère une contre pression. Ces gaz d'échappement servent à reformer le gazole qui alimente le reformeur par une réaction d'oxydation partielle. Le réformat ( $H_2/CO/CH_4/N_2$ ) est alors injecté après bypass, en amont du  $NO_x$ Trap, ce qui provoque la purge du  $NO_x$ Trap.

Différents capteurs sont implantés tout au long de la ligne d'échappement. Il s'agit de thermocouples qui permettent de suivre les variations de températures en sortie du moteur et également en entrée, au milieu et en sortie du reformeur, du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR. Des capteurs NO<sub>x</sub> permettent de mesurer les émissions de NO<sub>x</sub> en sortie du moteur et en sortie du NO<sub>x</sub>Trap permettant ainsi d'évaluer l'efficacité instantanée du système.



**Figure 23 :** Schéma de fonctionnement du dispositif mis en place au banc moteur pendant la purge avec bypass des gaz d'échappement et injection de reformat



**Figure 24 :** Schéma de principe de fonctionnement du dispositif expérimental pendant la phase de stockage au cours de laquelle les gaz d'échappement traverse le NO<sub>x</sub>Trap

Les lignes d'échappement sont instrumentées en thermocouples pour suivre les températures en amont et en aval du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR. Le NO<sub>x</sub>Trap est instrumenté en son centre par un thermocouple pour connaître sa température interne. La lecture des thermocouples se fait au moyen d'un Thermoscan de DSPACE. L'ensemble des signaux analogiques issus des différents capteurs et actionneurs de la ligne sont lu au moyen d'un ADscan de DSPACE. Toutes les informations des entrées et des sorties sont ainsi converties en signaux numériques et transporté via un bus CAN (Controller Area Network) qui permet de raccorder (en outre) l'ADscan et le Thermoscan à une MicroAutobox. La MicroAutobox (type : 1401/1501) est le support hardware qui permet de « porter » des lois de contrôle et de commandes pour la gestion de la ligne, du reformeur ou du régulateur de débit massique. Une partie des informations du calculateur émulateur du moteur, tels que le débit moteur, le débit d'air, sont également envoyés vers la MicroAutobox. Le logiciel de commande exploité par la MicroAutobox est développé à partir de Matlab Simulink. L'interface homme machine (IHM) est géré sous Controldesk (DSPACE). L'IHM permet d'agir sur le fonctionnement de la ligne et de visualiser :

- les mesures des différents capteurs
- les paramètres moteurs
- les commandes du reformeur

Le développement des lois de contrôle commandes ont été réalisé par une société d'ingénierie externe (Greenbirdie, Paris).

### **3.3. Moyens d'analyse**

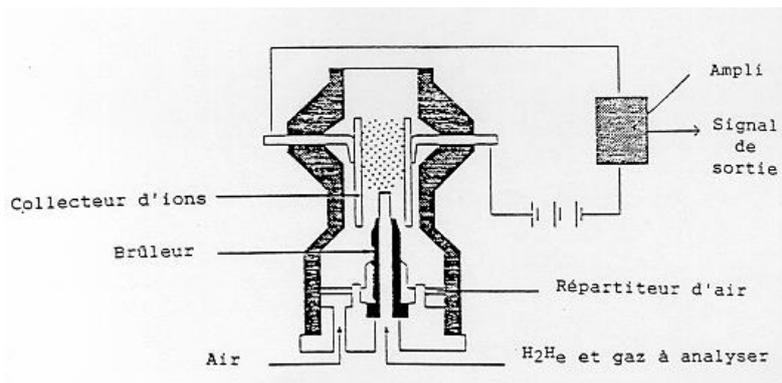
Afin de pouvoir déterminer l'efficacité des différents systèmes de post-traitement et de quantifier la production d'ammoniac, le banc d'essais dispose de plusieurs moyens d'analyse : un baie double prélèvement 5 gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO, HC totaux) d'Environnement SA, une baie FTIR 23 gaz d'AVL et d'un spectromètre de masse par ionisation secondaire, SIMS 500 de V&F.

### 3.4. La Baie 5 gaz d'Environnement SA

C'est une baie 5 gaz qui permet l'analyse simultanée et continue des HC globaux, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, NO et O<sub>2</sub>. Elle possède deux prélèvements, ce qui permet de faire une analyse en amont et en aval d'un système de post-traitement. La mesure de ces cinq gaz est basée les techniques d'analyse suivantes :

#### 3.4.1. Mesure des hydrocarbures imbrûlés totaux

La mesure des hydrocarbures totaux se fait grâce à un analyseur FID (Flamme Ionisation Detector). Le principe du dispositif appelé FID repose sur la mesure du débit des électrons libérés par l'ionisation des HC :

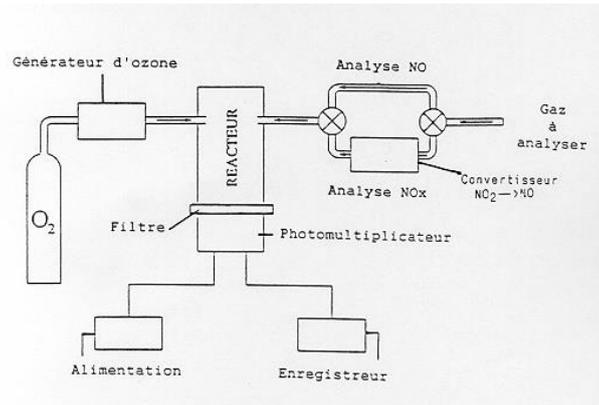


*Figure 25 : Principe de fonctionnement d'un analyseur FID*

La Figure 25 montre le détecteur qui travaille à partir d'une flamme d'hydrogène qui brûle dans l'air et dans laquelle sont injectés les gaz d'échappement du moteur. Deux électrodes de captage sont montées au-dessus de la flamme. La proportion en hydrocarbures dans l'échantillon est fonction de l'intensité du courant électrique qui s'établit entre les deux électrodes. La précision de mesure dépend du rendement de captage des électrons libérés. Les gaz d'échappement doivent parvenir au brûleur à une température comprise entre 180° C et 220° C pour éviter la condensation des hydrocarbures. Ce type d'analyseur est compatible avec des mesures en transitoire.

### 3.4.1. Mesure des NO<sub>x</sub> totaux (NO et NO<sub>2</sub>) par chimiluminescence

L'analyse des NO<sub>x</sub> se fait par chimiluminescence et NO et NO<sub>2</sub> sont analysés de façon indépendante. Les molécules de NO en présence d'ozone se transforment en NO<sub>2</sub> avec émissions de la lumière selon la réaction :  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu$



*Figure 26 : schéma de principe de fonctionnement d'un analyseur NO<sub>x</sub>*

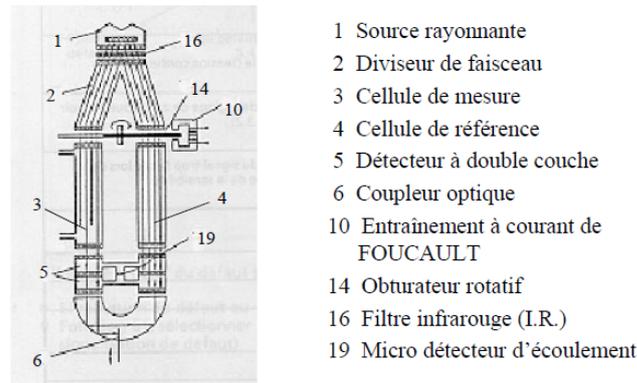
L'émission se produit lorsque les molécules NO<sub>2</sub> excitées retournent à leur état de fondamental. Pour mesurer le NO, le gaz à analyser et l'ozone sont aspirés séparément par une pompe jusqu'à la chambre de réaction. L'énergie lumineuse est captée par un photomultiplicateur à travers un modulateur entraîné par un moteur asynchrone. Le signal recueilli est directement proportionnel à la concentration des NO.

Pour mesurer la concentration des NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), l'échantillon est détourné vers un four convertisseur en quartz qui transforme NO<sub>2</sub> en NO. Le signal est alors proportionnel à la concentration de NO<sub>x</sub> qui rentre dans le convertisseur.

### 3.4.2. Mesure de CO et CO<sub>2</sub>

Une source rayonnante portée à environ 700 °C émet un rayonnement qui est divisé en deux faisceaux identiques. Un filtre infrarouge permet de sélectionner la longueur d'onde désirée. Un des faisceaux traverse la cellule de référence qui est remplie de N<sub>2</sub> gaz inactif en IR et n'est donc pas absorbé. L'autre faisceau traverse la cellule de mesure qui est balayée par le

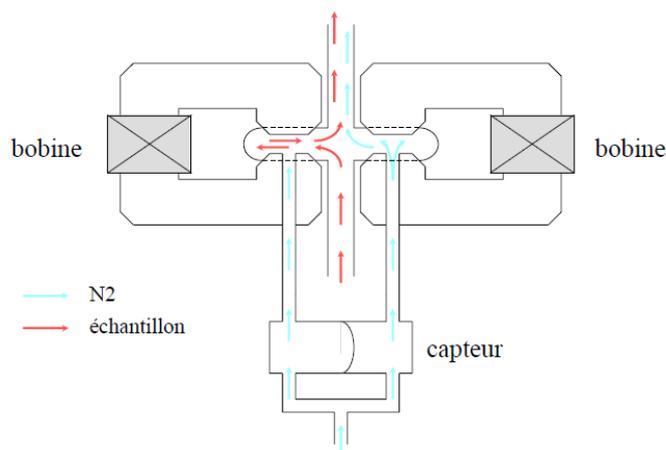
gaz à analyser et se retrouve affaibli par l'absorption du gaz. Le détecteur est composé également de deux chambres remplies de gaz, reliées par un micro détecteur d'écoulement.



**Figure 27** : schéma de principe de fonctionnement d'un analyseur CO et CO<sub>2</sub>

Du fait de la différence d'intensité de rayonnement entre la sortie de la cellule de référence et de la cellule de mesure, les chambres du détecteur s'échauffent différemment, créant une différence de pression et donc un écoulement dans le canal de liaison. Grâce à un obturateur optique, disposé entre le diviseur de faisceau et les cellules, qui interrompt simultanément et périodiquement les deux faisceaux, l'écoulement au niveau du détecteur devient impulsionnel. La valeur ohmique de la thermistance logée dans le canal s'en trouve modifiée. L'ampleur de ce déséquilibre est représentative de la concentration du gaz analysé. Cet analyseur est utilisé pour son temps de réponse faible.

### 3.4.3. Mesure d'O<sub>2</sub>



*Figure 28 : Principe de fonctionnement d'un analyseur d'oxygène*

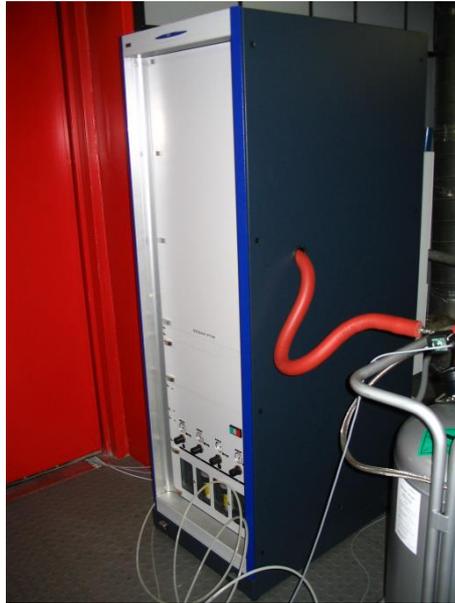
Les molécules d'oxygène dans un jet de gaz sont attirées vers des pôles magnétiques de par leur sensibilité paramagnétique qui est significativement forte comparée à ceux d'autres gaz. L'analyseur a deux paires de pôles qui sont alternativement magnétisés par des bobines excitantes. Quand une paire de pôles est magnétisée, l'oxygène dans le flot type est attiré vers les pôles et bloque le flux d'azote sortant de l'orifice placé dans le pôle tandis que le flux d'azote de l'autre côté reste débloqué. Dans le détecteur, cela crée une différence de pression supplémentaire déplaçant un diaphragme métallique qui entraîne une production électrique proportionnelle à la concentration d'oxygène dans l'échantillon.

La cellule de mesure est très petite, donc, il n'y a pas de temps mort. De plus, le détecteur est placé dans le gaz de référence, donc la mesure ne dépend pas de la conductivité thermique, de la chaleur spécifique ou du frottement inerte du gaz à analyser. Enfin, l'utilisation d'un champ magnétique variable fait que le système ne détecte pas l'écoulement de base au niveau du capteur ce qui fait que la mesure est indépendante de la position de l'appareil.

## 3.5. La Baie FTIR

Cette baie est équipée d'un analyseur infrarouge de type Nicolet Thermo IGS AFU0800345, d'un analyseur O<sub>2</sub>, d'un analyseur HCs et d'un analyseur de CO<sub>2</sub> et d'hydrogène. Elle permet de mesurer les émissions de 26 composés, correspondant à 23 analysés dont NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O et

trois calculés ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ , hydrocarbures totaux (THC) = somme des HC individuels, Hydrocarbures non méthanique (NMHC) =  $\text{THC} - \text{CH}_4$ ).

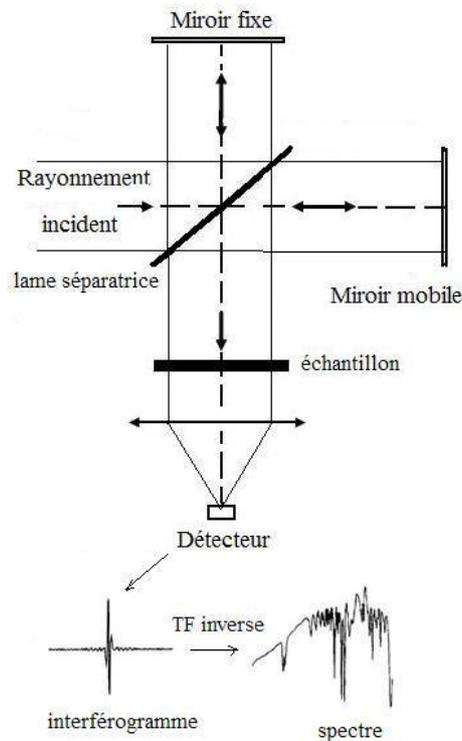


*Figure 29 : photo de la baie AVL utilisée au banc moteur*

Le principe de la Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) est fondé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le gaz analysé. Le domaine infrarouge entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. A une espèce chimique donnée, correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. L'intensité des bandes d'absorption est reliée à la concentration de l'espèce. L'appareil de mesure comporte :

- une source lumineuse
- un système de miroirs aussi appelé interféromètre de Michelson, qui permet de moduler la lumière provenant de la source en provoquant des interférences entre rayons lumineux. Cette modulation va permettre de mesurer l'intensité d'absorption à chaque longueur d'onde en même temps, et ainsi d'obtenir un spectre d'adsorption complet à chaque mesure.
- un laser qui permet de déterminer de façon exacte la position des miroirs via un système de détection.

- une cellule de mesure, dans laquelle le rayon lumineux se réfléchit plusieurs fois.
- un détecteur qui mesure le nombre de photons émis.



*Figure 30 : schéma de principe d'un analyseur Infrarouge à Transformée de Fourier*

### **3.6. Spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS)**

Dans la configuration utilisée, l'appareil permettait la mesure quantitative de l'ammoniac au cours de la purge. C'est un SIMS-FC2345 500. Le principe de cette technique consiste à bombarder le gaz à analyser avec un faisceau d'ions. Le gaz est alors ionisé, mais sans être dissocié. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de l'échantillon. Cette technique est très sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

## 4. Mise en œuvre des essais Opérando

Afin d'apporter un éclairage sur les constats obtenus au banc moteur et de compléter la compréhension des observations et des résultats, nous avons mis en place un dispositif expérimental au laboratoire. L'originalité et la force de cette étude, réalisée au Laboratoire tiennent dans la possibilité d'analyser les espèces de surface par infrarouge en cours de réaction, et de corrélérer avec l'analyse quantitative de la phase gaz effluente. De plus, l'étude d'un régime alterné est possible dans des conditions très proches de celles rencontrées en fonctionnement réel, avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde, permettant ainsi d'étudier les régimes transitoires.

### 4.1. Description du dispositif expérimental

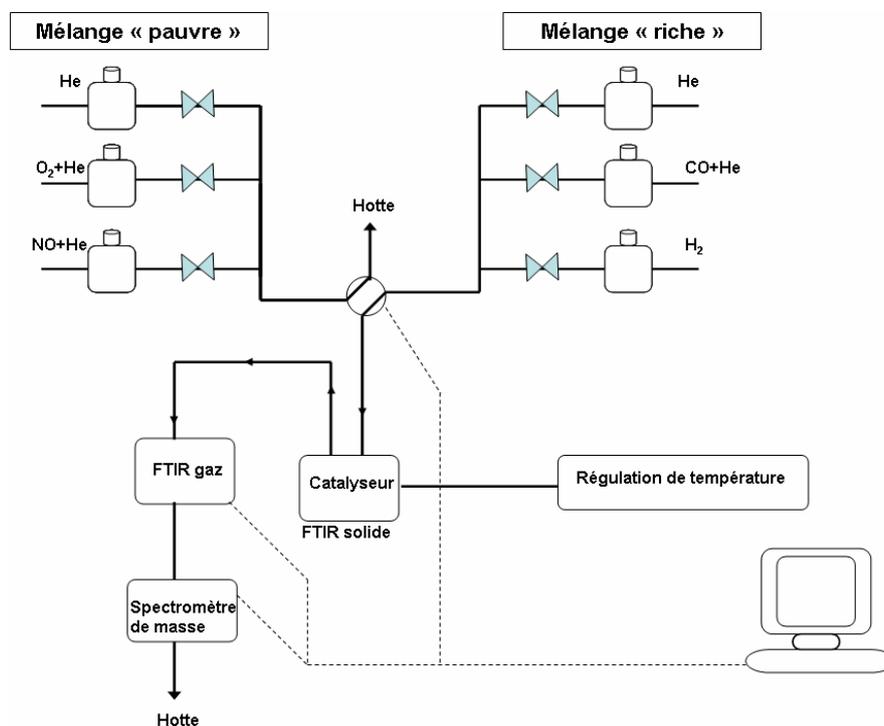
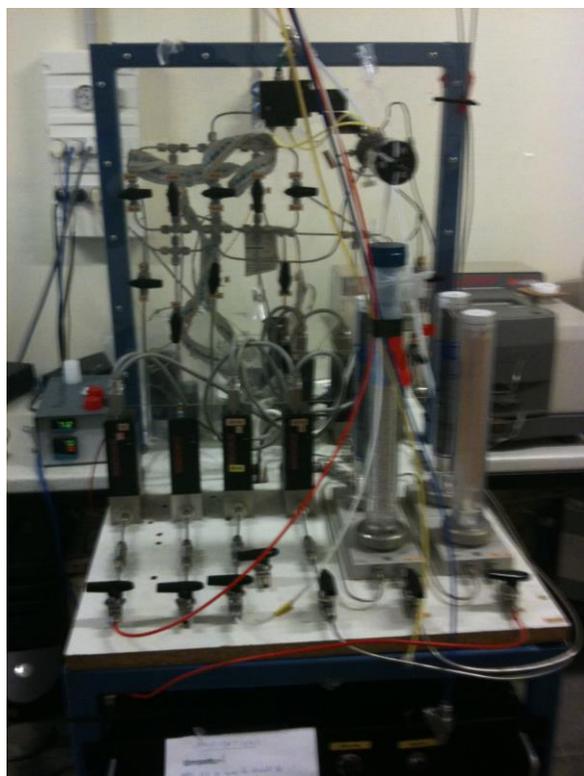


Figure 31 : Schéma descriptif du montage catalytique mis en œuvre au laboratoire.

Le bâti flux permet la gestion et l'analyse des différents flux gazeux (produits de réaction ou réactifs n'ayant pas encore été mis en contact avec le catalyseur), par spectrométrie de masse et par spectroscopie infrarouge



*Figure 32: Dispositif expérimental avec couplage d'un FTIR gaz, d'un Spectromètre de masse et d'un FTIR solide en conditions opérando*

Les réactions sont réalisées à pression atmosphérique et en isotherme. Le débit total au cours des deux phases est égal à 15 ml/min.

Tous les gaz sont d'abord détendus à une pression de trois bars et leurs proportions introduites dans les lignes, sont contrôlées au moyen de débitmètres massiques thermiques BROOKS (série S).

Les tests ont été menés en alternant deux différentes compositions correspondant aux phases de stockage des NO<sub>x</sub> et de purge du NO<sub>x</sub>Trap. Cette alternance se fait au moyen d'une vanne 4 voies située juste avant le réacteur.

- Pendant la phase de stockage, les NO<sub>x</sub> sont stockés sous formes de nitrates/nitrates sur le baryum pendant une durée bien définie. Elle varie dans notre cas entre 60 et 500 secondes selon les essais. Le flux pauvre se compose de 500ppm de NO et 5 % d'oxygène avec comme gaz vecteur de l'hélium.
- Pendant la phase de purge, le piège est régénéré, les NO<sub>x</sub> stockés sont alors réduits par l'hydrogène et/ou le CO selon les cas. La concentration de ces deux réducteurs varie entre 0 et 5 % selon le type d'essais.

Une analyse en ligne des réactifs et/ou produits de réactions est continuellement réalisée par spectrométrie de masse et par spectroscopie infrarouge via une microcellule.

En utilisant des cellules-réacteurs Infrarouge conçues au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen et réalisées au laboratoire, nous sommes capables de suivre l'évolution des espèces sur la surface d'un catalyseur en transmission en fonction de la température de fonctionnement et du temps. Notre cellule est composée d'un cylindre en acier inoxydable. Le catalyseur pressé sous forme d'une pastille est placé sur un porte-pastille en inox situé au centre du cylindre. Le système chauffant permet d'atteindre une température de 400 °C au niveau de l'échantillon. Un refroidissement par eau garde les deux extrémités de la cellule en dessous de 300 °C.

Un thermocouple placé dans la cellule et relié à un régulateur de puissance permet la programmation de montées linéaires de la température dans la cellule et également la réalisation des tests en conditions isothermes. Un autre thermocouple placé au niveau de l'échantillon permet la lecture de la température réelle des réactions.

## **4.2. Moyens d'analyse**

L'utilisation simultanée de la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge gaz nous permet de discriminer par infrarouge les espèces en phase gaz qui ont une empreinte tels que NO et NO<sub>2</sub>, CO et les espèces en phase adsorbée telles que les nitrates et les nitrites. La spectrométrie de masse nous permet d'analyser les espèces qui n'ont aucune signature infrarouge comme N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

### **4.2.1. Spectrométrie de masse**

L'appareil utilisé est un Balzers modèle Omnistar QMS 200. La source électronique est un filament d'Iridium. La séparation se fait par un filtre quadripolaire et le signal est amplifié 16 fois par un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM) de type channeltron. Son domaine de mesure s'étend de 1 à 200 unités de masse atomique (u.m.a.). Une pompe à vide à membranes assure le vide primaire (3 mbar) et une pompe turbomoléculaire garantit l'obtention du haut vide (8-10 mbar) dans la chambre d'ionisation. Un capillaire permet l'échantillonnage et établit un gradient de pression pour pouvoir ioniser le gaz à pression réduite grâce à un pompage différentiel à l'aide de la pompe.

Le contrôle complet du fonctionnement du spectromètre de masse se fait par l'intermédiaire du logiciel Quadstar 422 V5.0 fourni par Balzers. Ce logiciel permet d'obtenir un spectre pris à l'instant t ou de suivre différentes masses, présélectionnées dans une méthode écrite par l'utilisateur, en fonction du temps. C'est ce mode de fonctionnement que nous utilisons. Une résolution temporelle de l'ordre de la seconde est obtenue avec le spectromètre de masse.

### **4.2.2. Spectroscopie Infrarouge in-situ**

Les spectres infrarouges de la surface du catalyseur ou de la phase gaz sont collectés avec deux différents spectromètres équipés de détecteurs MCT très sensibles et rapide refroidis par de l'azote liquide.

#### **4.2.2.1. Cellule gaz**

Les spectres gaz sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre NICOLET 380 protégé. La résolution spectrale est de 4 cm<sup>-1</sup> et une accumulation de 64 scans/spectre. Les spectres étant effectués en transmission, l'absorbance mesurée peut être reliée à la concentration du gaz échantillon par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \times L \times [X]$$

A est l'absorbance ou densité optique,  $\varepsilon$  désigne le coefficient d'extinction molaire et est caractéristique à la molécule étudiée. L est l'épaisseur de la cuve et [X] la concentration du composé étudié. Cette formule permet de quantifier les différentes espèces présentes dans le

mélange gazeux. Néanmoins, cette opération nécessite une série de mesures d'étalonnage préalable afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire de chaque espèce.

#### **4.2.2.2. Cellule solide**

Les spectres de la surface du catalyseur sont collectés à l'aide d'un NICOLET 460 protégé. Pour améliorer le rapport signal/bruit, nous accumulons 256 scans par spectre avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  soit un spectre toutes les 1.8 seconde.

Le contrôle complet du fonctionnement des spectromètres se fait par l'intermédiaire du logiciel OMNIC. Ce logiciel permet d'obtenir un spectre pris à l'instant  $t$  et de suivre l'évolution des différentes espèces au cours du temps.

**Chapitre III :**  
**Etude du comportement de deux**  
**NO<sub>x</sub>Trap commerciaux dans les**  
**conditions de roulage véhicules :**  
**influence du rhodium sur l'efficacité**  
**de stockage et de purge**

**CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT DE DEUX NOXTRAP COMMERCIAUX DANS  
LES CONDITIONS DE ROULAGE VEHICULES : INFLUENCE DU RHODIUM SUR L'EFFICACITE  
DE STOCKAGE ET DE PURGE..... 84**

1.	INTRODUCTION .....	86
2.	RAPPEL DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	87
2.1.	<i>Etude de l'impact du rhodium et de la formation de l'ammoniac</i> .....	87
2.2.	<i>Etude du couplage du NOxTrap et du catalyseur SCR</i> .....	90
3.	ETUDE DE L'IMPACT DU RHODIUM SUR L'EFFICACITE DU NOXTRAP .....	93
3.1.	<i>Impact du rhodium sur le stockage des NO<sub>x</sub></i> .....	93
3.1.1.	Comparaison de la quantité de NO <sub>x</sub> stockés.....	93
3.1.2.	Comparaison de l'efficacité de stockage des deux NOxTrap pendant 80 secondes .....	95
3.2.	<i>Impact du rhodium sur la réduction des NO<sub>x</sub> en milieu riche : étude de la désorption des NO<sub>x</sub> pendant la purge</i> .....	97
3.2.1.	Mise en évidence de la désorption des NO <sub>x</sub> au cours de la purge .....	97
3.2.2.	Impact de la durée de la purge et de la quantité de réducteurs.....	102
3.2.3.	Impact du débit de reformat injecté .....	103
3.2.4.	Influence de la température.....	105
3.3.	<i>Calcul de l'efficacité cumulée totale en NO<sub>x</sub> (stockage + purge)</i> .....	107
4.	ETUDE DE LA FORMATION DE NH <sub>3</sub> PENDANT LA PURGE .....	109
4.1.	<i>Mise en évidence de la formation de NH<sub>3</sub> au cours de la purge</i> .....	109
4.2.	<i>Influence de la durée de purge et de la quantité de réducteurs injectés</i> .....	111
4.3.	<i>Influence de la température</i> .....	117
4.4.	<i>Influence du débit de réducteurs injecté</i> .....	120
4.5.	<i>Influence de la suppression du rhodium</i> .....	121
5.	ETUDE DU COUPLAGE D'UN NOXTRAP AVEC UN CATALYSEUR SCR.....	124
5.1.	<i>Mise en évidence de la réduction des NO<sub>x</sub> sur le système de couplage NOxTrap + SCR</i> .....	125
5.2.	<i>Influence de la durée de la purge</i> .....	126
5.3.	<i>Influence de la température</i> .....	129
5.4.	<i>Traitement du NO<sub>2</sub> par le catalyseur SCR</i> .....	132
6.	CONCLUSIONS .....	133
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	136

# 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact du rhodium sur l'efficacité de stockage d'un système NO<sub>x</sub>Trap installé sur la ligne d'échappement d'un banc moteur. Il s'agit plus particulièrement d'examiner les paramètres influençant la formation d'ammoniac au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap enfin de coupler un NO<sub>x</sub>Trap et un catalyseur SCR pour obtenir un gain supplémentaire d'efficacité en conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub>.

La première partie du chapitre présente l'étude de l'impact du rhodium sur l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap. Pour se faire, nous avons étudié deux NO<sub>x</sub>Trap de compositions différentes : l'un contenant du rhodium, l'autre en étant dépourvu. Ces NO<sub>x</sub>Trap sont des pièces industrielles développées par un imprégneur et fournis par la direction des matériaux de Renault (DiMat). Pour rappel, les caractéristiques des matériaux sont décrites dans le chapitre 2.

La seconde partie est dédiée à l'étude de la purge. Elle porte principalement sur la désorption des NO<sub>x</sub> observés au cours de la purge du piège ne contenant pas de rhodium. Différents paramètres ont été examinés en vue de mieux comprendre les processus chimiques intervenant au cours de la purge.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à la formation de l'ammoniac au cours de la purge du piège. Il est important de préciser que lors d'une purge conventionnelle d'un NO<sub>x</sub>Trap par contrôle moteur, l'ammoniac n'est pas formé. En effet, une sonde de richesse localisée en aval du piège détecte l'apparition des réducteurs, ce qui caractérise la fin de purge et évite la formation d'ammoniac.

La dernière partie présente des résultats relatifs au couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR, avec une production d'ammoniac au cours de la purge NO<sub>x</sub>Trap. Différents paramètres ont été étudiés afin d'optimiser les conditions de purge et d'évaluer le potentiel de cette association pour le post-traitement des NO<sub>x</sub>.

## 2. Rappel des conditions expérimentales

### 2.1. Conditions expérimentales lors de l'étude de l'impact du rhodium et de la formation de l'ammoniac

Cette étude a été réalisée sur la ligne d'échappement mise en place au banc moteur : il s'agit de la ligne qui exploite l'injection d'un reformat en bouteille dit « synthétique » pour la purge du piège : celle-ci est décrite plus en détail au chapitre 2.

*Tableau 4 : liste des points moteur de l'étude et températures du NO<sub>x</sub>Trap*

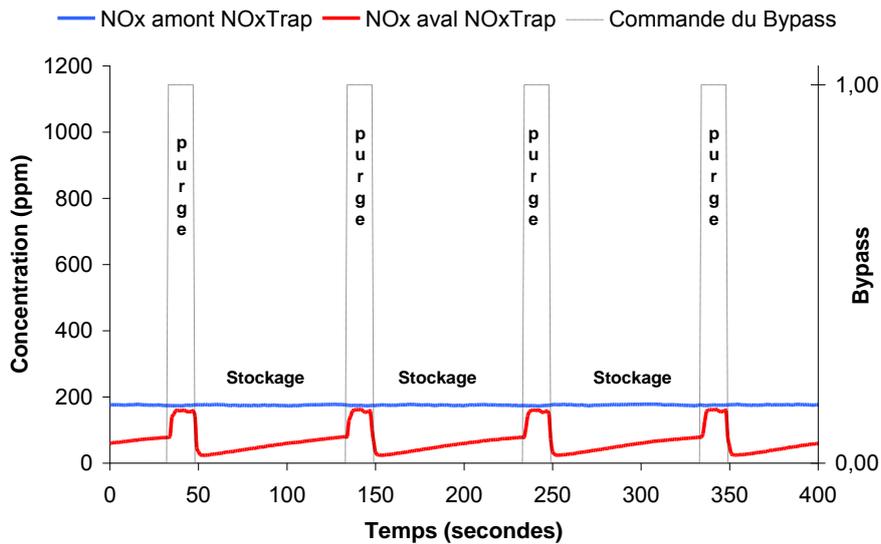
Température du NO <sub>x</sub> Trap (°C)	Régime (tr/min)	Couple (N.m)	EGR (mg/cycle)
180	1200	29	600
200	1200	35	600
225	2000	28	600
250	2500	35	600
275	2500	45	600
300	2500	52	550
325	2500	64	500
350	2500	68	350
385	2000	102	350

Les essais ont été réalisés sur des points *moteur* stabilisés avec un taux de recyclage dans la boucle EGR (exhaust gas recirculation) fixé afin de stabiliser les conditions de fonctionnement du moteur et ainsi de travailler avec des émissions en NO<sub>x</sub> constantes. Le Tableau 4 présente les différents régimes moteur de l'étude ainsi que les températures du NO<sub>x</sub>Trap. La composition des gaz d'échappement varie considérablement selon le régime étudié.

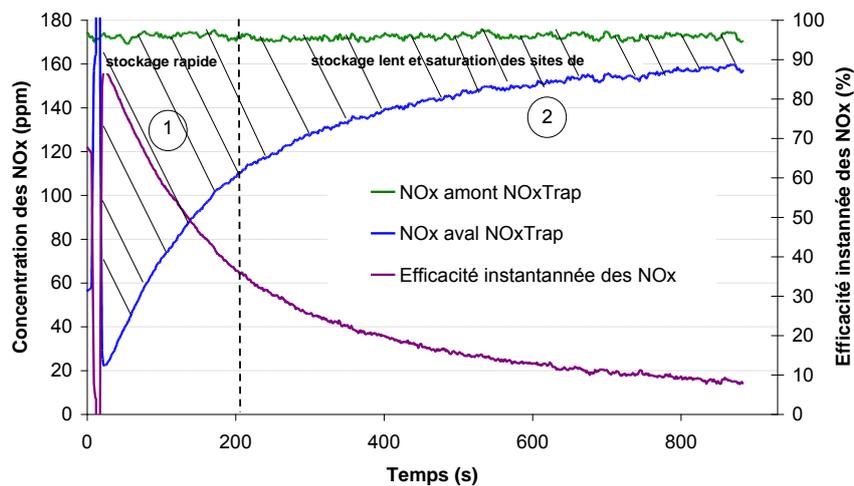
Les purges du NO<sub>x</sub>Trap sont effectuées par injection d'un reformat synthétique composé de 43,1 % d'hydrogène, 48,8 % de monoxyde de carbone et 2,05 % de méthane et d'azote comme gaz vecteur. Pour cette étude, nous avons travaillé sur une gamme de température de

NO<sub>x</sub>Trap allant de 180°C à 383°C. Pour chaque point moteur étudié (Tableau 4), deux débits de reformat ont été considérés 36 NL/min (2000 h<sup>-1</sup>) et 108 NL/min (6000 h<sup>-1</sup>).

Le protocole des essais a consisté à alterner des phases de stockage et de purge. Les Figure 33 et 34 présentent l'évolution des concentrations en NO<sub>x</sub> au cours des phases de stockage et de purge ainsi que l'évolution de l'efficacité instantanée en conversion des NO<sub>x</sub> au cours du stockage.



**Figure 33 :** Illustration de l'évolution de la concentration des NO<sub>x</sub> en amont et en aval du NO<sub>x</sub>Trap au cours des phases de stockage et de purge.



**Figure 34 :** Illustration de l'évolution de la concentration des NO<sub>x</sub> et de l'efficacité instantanée du NO<sub>x</sub>Trap au cours de la phase de stockage.

Pendant la phase de stockage, les gaz d'échappement traverse le NO<sub>x</sub>Trap qui piège une partie des NO<sub>x</sub> émis par le moteur. La commande du by-pass est alors à zéro. La concentration des NO<sub>x</sub> en aval augmente progressivement au cours du temps car la densité de sites disponibles pour le stockage diminue (phase 1), il en résulte une diminution de l'efficacité instantanée des NO<sub>x</sub> diminue définie par l'Eq. (1) :

$$\text{Efficacité}_{\text{NO}_x\text{Trap}}(t) = 100 \times \left( 1 - \frac{[\text{NO}_x]_{\text{aval\_NO}_x\text{Trap}}(t)}{[\text{NO}_x]_{\text{amont\_NO}_x\text{Trap}}(t)} \right) \quad (1)$$

où  $[\text{NO}_x]_{\text{amont\_NO}_x\text{Trap}}(t)$  et  $[\text{NO}_x]_{\text{aval\_NO}_x\text{Trap}}(t)$  sont les mesures instantanées en NO<sub>x</sub> prélevées en amont et en aval du piège.

Si la phase de stockage est prolongée, la saturation des sites est atteinte et les NO<sub>x</sub> ne sont plus stockés de façon efficace (phase 2). Dans le cas de nos essais, la durée de stockage varie entre 110 et 160 secondes. Nous avons choisi une durée qui nous permettrait d'avoir une quantité de NO<sub>x</sub> stockés suffisante sur le NO<sub>x</sub>Trap, mais pas trop longue pour éviter de perdre en efficacité. La quantité de NO<sub>x</sub> stockés au cours de cette phase est calculée en déterminant la différence entre les NO<sub>x</sub> en entrée et en sortie du NO<sub>x</sub>Trap, correspondant ainsi à l'aire hachurée sur la Figure 34 .

Après le stockage des NO<sub>x</sub>, la purge est initiée. Les gaz d'échappement sont déviés dans la ligne secondaire et le réformat synthétique est injecté en amont du piège afin de rendre le milieu réducteur et de permettre la réduction des NO<sub>x</sub> stockés. Dans ce cas la commande du by-pass est à 1 comme le montre la Figure 33.

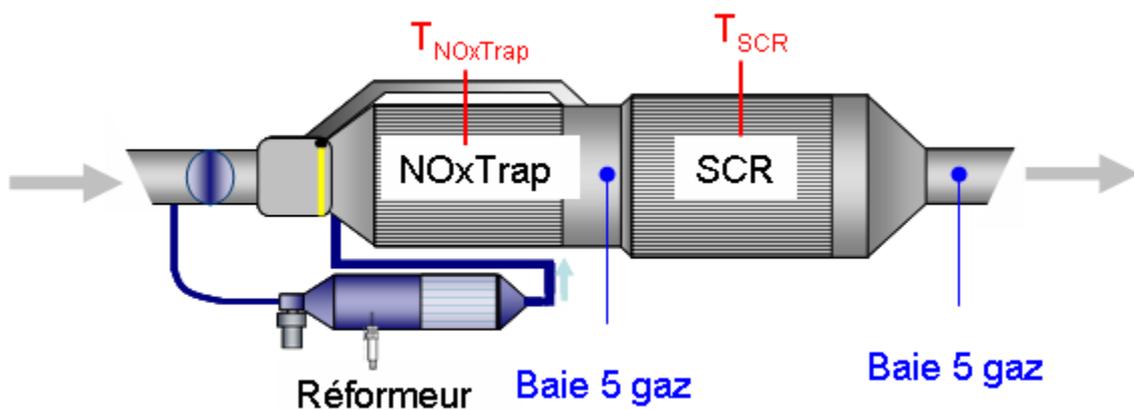
Pour chaque débit de reformat, on identifie une période entre deux purges pour obtenir un stockage optimal de NO<sub>x</sub>. Ensuite, dans les deux conditions de débit, on effectue des purges avec des durées différentes en commençant toujours par de longues durées conduisant à des purges complètes. Finalement pour chaque durée de purge, il faut effectuer plusieurs cycles de stockage et de purge pour permettre une stabilisation de l'ensemble des mesures. Le nombre de cycles nécessaire est d'au moins 5.

Les essais ont été réalisés avec les deux NO<sub>x</sub>Trap. Nous appellerons NO<sub>x</sub>Trap-Pt/Rh, celui contenant du rhodium et NO<sub>x</sub>Trap-Pt celui dépourvu de ce métal.

## 2.2. Conditions expérimentales lors de l'étude du couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR

Les essais ont été menés sur banc moteur sur la ligne d'échappement qui comporte un reformeur (Cf. chapitre 2). La Figure 35 présente le schéma de la ligne d'échappement. Elle comporte le piège à NO<sub>x</sub> contenant le rhodium et un catalyseur SCR à base de Fer/zéolithe. La purge du NO<sub>x</sub>Trap est assurée par un système de reformage alimenté en gaz d'échappement pour le réformage du carburant. Les principes de fonctionnement de la ligne et du reformeur ont été présentés dans le chapitre 2.

Des thermocouples placés en milieu du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR permettent de suivre les variations de température au cours des essais.



*Figure 35 : schéma de la ligne d'échappement exploitée au banc moteur pour l'étude du couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR.*

Nous n'avons pas mesuré les émissions des produits en sortie du NO<sub>x</sub>Trap. Ainsi il n'a pas été possible de quantifier l'ammoniac formé au cours la purge du NO<sub>x</sub>Trap et ensuite stocké sur le catalyseur SCR. Toutefois, nous avons pu évaluer l'efficacité globale d'un tel couplage

grâce aux mesures de NO<sub>x</sub> en entrée du NO<sub>x</sub>Trap et en sortie du catalyseur SCR. L'efficacité du catalyseur SCR et de système complet NO<sub>x</sub>Trap+SCR est peut donc être calculée à partir de l'Eq. (2) :

$$\text{Efficacité}_{\text{NOxTrap+SCR}}(t) = 100 \times \left( 1 - \frac{[\text{NOx}]_{\text{aval\_SCR}}(t)}{[\text{NOx}]_{\text{amont\_NOxTrap}}(t)} \right) \quad (2)$$

où [NO<sub>x</sub>]<sub>amont\_NOxTrap</sub>(t) et [NO<sub>x</sub>]<sub>aval\_SCR</sub>(t) sont les mesures instantanées en NO<sub>x</sub> prélevées en amont du NO<sub>x</sub>Trap et en aval catalyseur SCR.

Dans certains cas, nous avons calculé la contribution effective du catalyseur SCR en conversion des NO<sub>x</sub> lorsque celui-ci est couplé au piège à partir de l'Eq. (3) :

$$\text{Contribution SCR} = 100 \times \left( 1 - \frac{\text{Efficacité}_{\text{NOxTrap}}(t)}{\text{Efficacité}_{\text{NOxTrap+SCR}}(t)} \right) \quad (3)$$

*Tableau 5 : liste des points moteur étudiés*

Température du NO <sub>x</sub> Trap (°C)	Température du SCR (°C)	Régime (tr/min)	Couple (N.m)	EGR (mg/cycle)
209	191	1763	93	450
241	221	1763	82	450
278	255	1763	73	450
309	278	1763	62	450
341	304	1763	50,7	450
367	330	1763	43	450
393	348	1763	31	450

Cette étude a été effectuée sur sept points moteurs stabilisés. Pour une meilleure compréhension des résultats, pour tous les points moteur étudiés, le régime moteur a été fixé afin d'avoir un débit des gaz d'échappement constant égal à 98 kg.h<sup>-1</sup> ce qui correspond à une VVH de 34500 h<sup>-1</sup>.

En modifiant le couple du moteur, on réussit ainsi à obtenir différentes température de NO<sub>x</sub>Trap entre 209 °C et 393 °C et une température dans le catalyseur SCR variant entre 191

°C et 348 °C. La composition des gaz d'échappement peut varier considérablement selon le point moteur étudié.

Pour chaque point moteur étudié, les NO<sub>x</sub> sont stockés pendant 200 à 250 secondes. La purge du NO<sub>x</sub>Trap est ensuite réalisée à même débit de réducteurs correspondant à un débit de reformat de 2,5 g/s. Nous avons fait ensuite varier la durée de purge pour passer d'une purge en large excès de réducteurs à une purge en défaut de réducteurs.

### 3. Etude de l'impact du rhodium sur l'efficacité du NO<sub>x</sub>Trap

#### 3.1. Impact du rhodium sur le stockage des NO<sub>x</sub>

Nous avons défini deux critères nous permettant une meilleure comparaison des performances catalytiques en termes de stockage des NO<sub>x</sub> des deux pièges :

- la quantité de NO<sub>x</sub> stockés pendant une durée définie de 80 secondes.
- l'efficacité cumulée de stockage des NO<sub>x</sub> sur 80 secondes définie par la relation suivante :

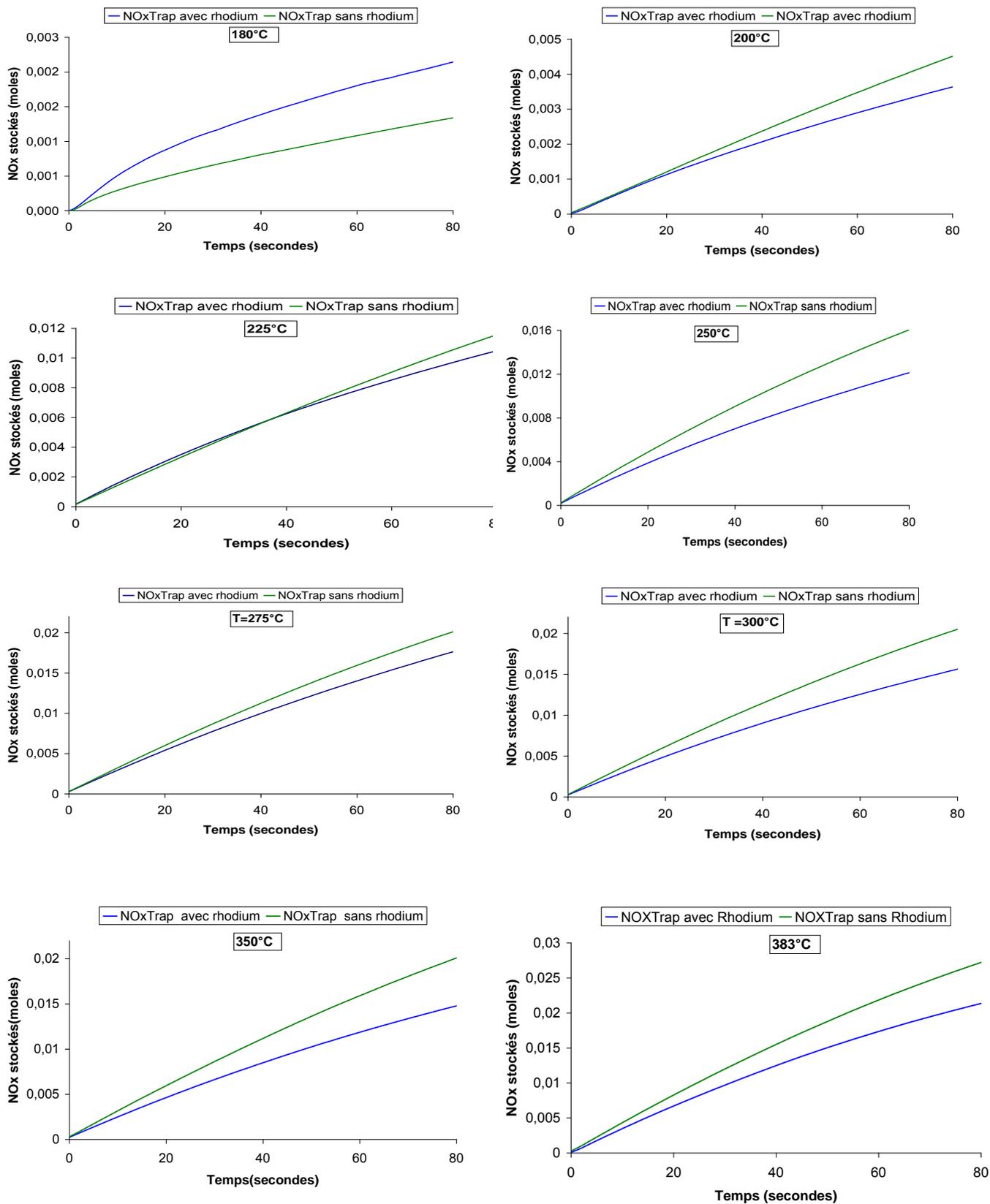
$$\text{Efficacité cumulée } (\Delta t) = 100 \times \left( 1 - \frac{[\text{NO}_x]_{\text{aval\_NO}_x\text{Trap}}(\Delta t)}{[\text{NO}_x]_{\text{amont\_NO}_x\text{Trap}}(\Delta t)} \right) \quad (4)$$

où  $[\text{NO}_x]_{\text{amont\_NO}_x\text{Trap}}(\Delta t)$  et  $[\text{NO}_x]_{\text{aval\_NO}_x\text{Trap}}(\Delta t)$  correspondent aux quantités de NO<sub>x</sub> en amont et en aval du NO<sub>x</sub>Trap intégrées sur la durée  $\Delta t$ .

##### 3.1.1. Comparaison de la quantité de NO<sub>x</sub> stockés

Dans cette partie, nous avons comparé la quantité de NO<sub>x</sub> stockés pendant 80 secondes. Les durées de stockage des NO<sub>x</sub> étant différentes pour chaque point moteur étudié, il nous fallait fixer une durée de façon qui nous permettrait de comparer les résultats obtenus aux différentes températures avec cohérence.

Notre mode opératoire a consisté à se placer sur le point de fonctionnement moteur puis attendre la stabilisation de la température. Une fois la température stabilisée, les phases pauvre et riche ont été alternées jusqu'à obtenir une bonne reproductibilité des cycles. La durée des purges a été choisie de manière à obtenir une purge complète du NO<sub>x</sub>Trap. Au démarrage de chaque cycle, on s'assure donc que le piège ne contient pas de NO<sub>x</sub>. Les courbes présentées sur la Figure 36 montrent la quantité de NO<sub>x</sub> piégés en moles pendant les 80 premières secondes d'une phase de stockage.

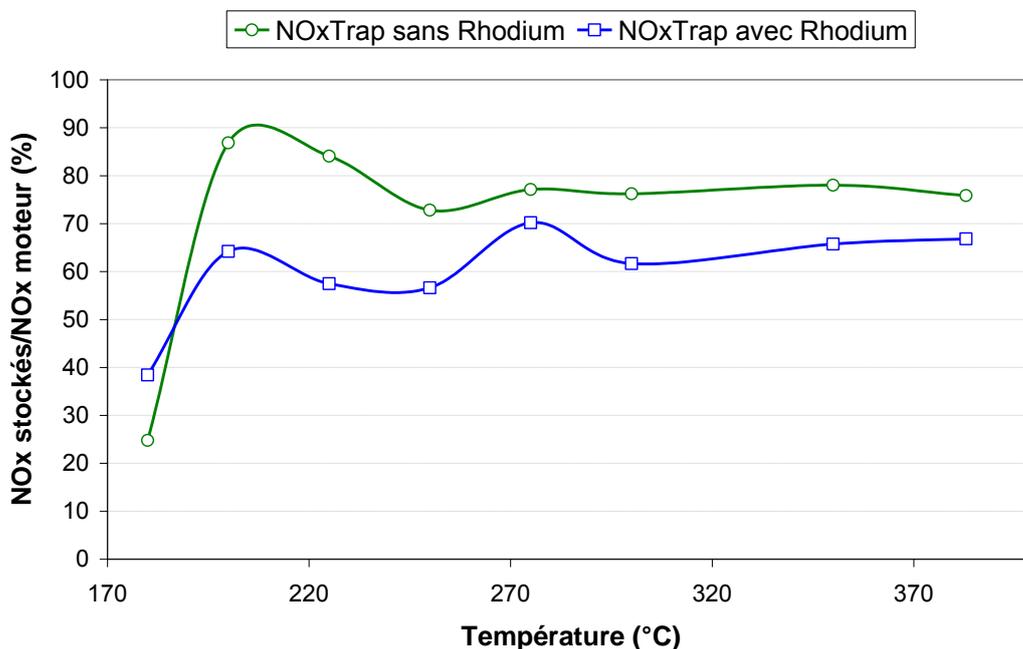


**Figure 36 :** comparaison de la quantité de NO<sub>x</sub> stockés (en moles) pendant 80 secondes sur les deux NO<sub>x</sub>Trap (avec et sans rhodium) à différentes températures après une purge complète du piège.

Sur toute la gamme de température étudiée, à l'exception de 180°C, le NO<sub>x</sub>Trap sans rhodium est plus efficace en stockage de NO<sub>x</sub> que le NO<sub>x</sub>Trap. On remarque une faible efficacité à 180°C, sans doute reliée à une température trop faible pour activer suffisamment l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>. Toutefois, il est difficile d'interpréter finement ces résultats compte tenu des variations de conditions de fonctionnement du moteur et de concentration de NO<sub>x</sub> en sortie moteur.

### 3.1.2. Comparaison de l'efficacité de stockage des deux NO<sub>x</sub>Trap pendant 80 secondes

Ainsi, pour s'affranchir de la variation des NO<sub>x</sub> émis par le moteur, nous avons calculé l'efficacité cumulée de stockage des NO<sub>x</sub> pour les deux formulations. Cette grandeur permet de mesurer le pourcentage de NO<sub>x</sub> stockés par rapport à la quantité de NO<sub>x</sub> émis par le moteur (Figure 37).



**Figure 37 :** variation de l'efficacité cumulée de stockage des NO<sub>x</sub> sur 80 secondes pour les deux NO<sub>x</sub>Trap (avec et sans rhodium) en fonction de la température après une purge complète du piège.

Ces résultats montrent donc que le NO<sub>x</sub>Trap-Pt stocke plus efficacement les NO<sub>x</sub>. Par exemple, à 225°C on note un écart de plus de 25 % en termes d'efficacité de stockage des NO<sub>x</sub>.

La présence du rhodium entraîne donc une perte d'efficacité en termes de stockage du NO<sub>x</sub>Trap. Ce résultat pourrait s'expliquer par différentes raisons. La première provient de l'activité intrinsèque du platine et du rhodium pour l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>.

En comparant deux NO<sub>x</sub>Trap de formule Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors des cycles de fonctionnement lean/riche du NO<sub>x</sub>Trap, Olsson et al.[1] qu'il existait des processus d'enrichissement de surface en Pt et Rh selon la composition de l'atmosphère à laquelle ils sont exposés. En régime pauvre, en présence d'un excès d'oxygène, les métaux nobles Pt et Rh sont stabilisés en surface respectivement à l'état Pt<sup>2+</sup> et Rh<sup>3+</sup>. On observe dans ces conditions, une baisse de la concentration en surface du platine métallique Pt<sup>0</sup> d'environ 70 % alors que la tendance est inversée dans le cas du rhodium Rh avec une augmentation de sa concentration superficielle de 35 %. Ce qui signifie que pendant la phase de stockage, sur un catalyseur bimétallique Pt-Rh, le rhodium se retrouverait majoritairement en surface.

Or, il est bien connu que le rhodium est moins actif que le platine ou le palladium pour les réactions d'oxydation. Schattler et al. [2] ont montré au cours de leur étude en catalyse trois-voies que ce métal est moins actif pour l'oxydation des hydrocarbures et du CO.

Breen et al. [3] ont quant à eux observé une perte de l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap sur les catalyseurs à base de rhodium.

Mais la capacité d'oxyder NO en NO<sub>2</sub> n'est pas la seule cause de perte d'efficacité de stockage en présence de rhodium.

En effet, Abdulhamid et al. [4] ont montré l'importance de la mobilité des espèces NO<sub>x</sub> à la surface du catalyseur au cours de la phase de stockage, notamment le spillover de NO<sub>2</sub>, adsorbé sur les métaux précieux vers le site de stockage (oxyde de baryum). Ces auteurs ont également montré que la nature du métal précieux joue un rôle important sur la désorption de NO<sub>2</sub> au cours du stockage.

L'écart d'efficacité de stockage que nous constatons entre les deux NO<sub>x</sub>Trap ne peut pas être rationalisé facilement compte tenu du caractère confidentiel de formulations de pièges à NO<sub>x</sub> étudiées. La dispersion des métaux nobles à la surface, l'existence de particules bimétalliques Pt-Rh ou au contraire une ségrégation préférentielle des deux métaux, la nature et l'étendue de

l'interface entre les métaux nobles et le matériau de stockage sont autant de paramètres pouvant influencer notablement la capacité de stockage du piège.

## **3.2. Impact du rhodium sur la réduction des NO<sub>x</sub> en milieu riche : étude de la désorption des NO<sub>x</sub> pendant la purge**

### **3.2.1. Mise en évidence de la désorption des NO<sub>x</sub> au cours de la purge**

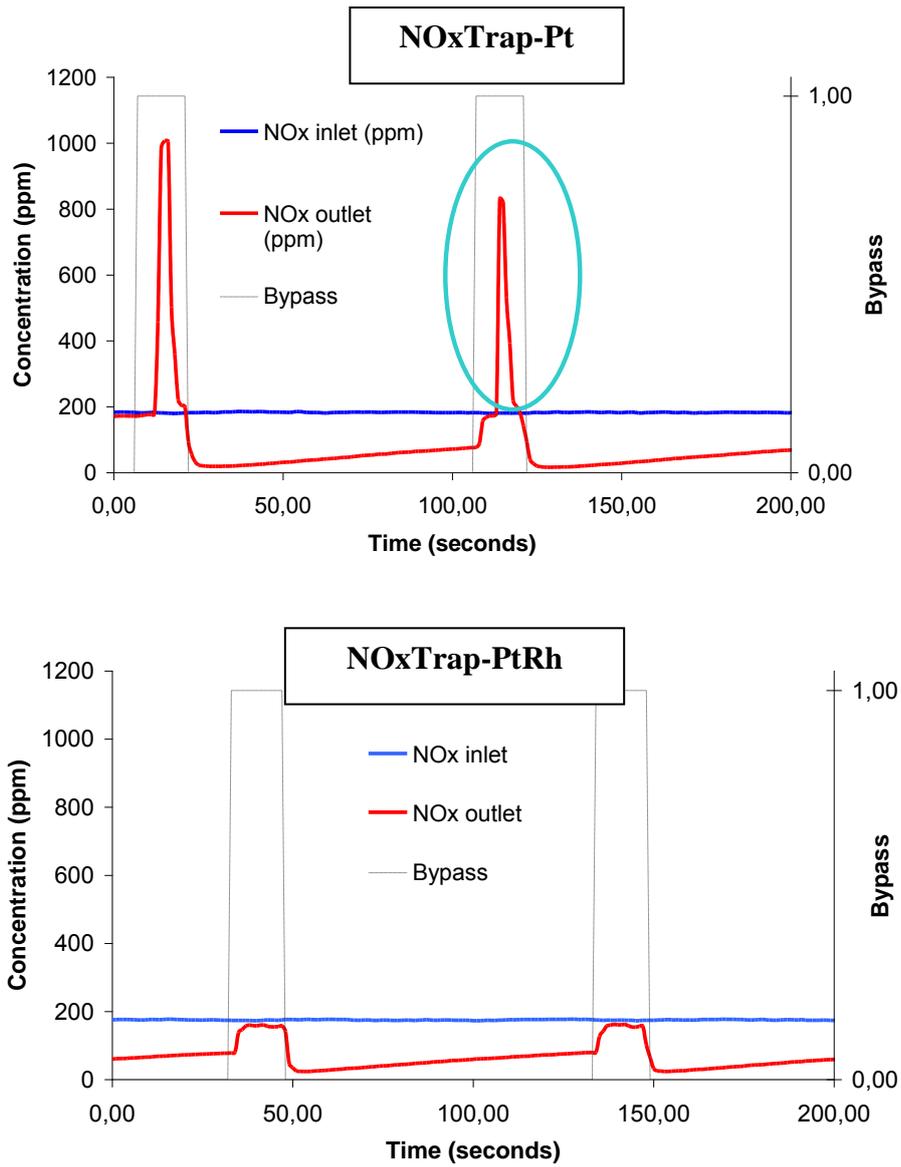
La

**Figure 38** présente les concentrations de NO<sub>x</sub> en amont et en aval des deux NO<sub>x</sub>Trap à 275 °C. Les cycles correspondent à des périodes de stockage de 100 secondes suivies de purges de 10 secondes. Pendant la purge, les gaz d'échappement sont by-passés afin de permettre la réduction des NO<sub>x</sub> stockés par les réducteurs présents dans le reformat. Selon ce protocole, la quantité de NO<sub>x</sub> mesurée en aval du NO<sub>x</sub>Trap doit être égale à celle en sortie du moteur : c'est ce qu'on observe lorsque les essais sont réalisés sur le NO<sub>x</sub>Trap contenant du rhodium (cf. Figure 38).

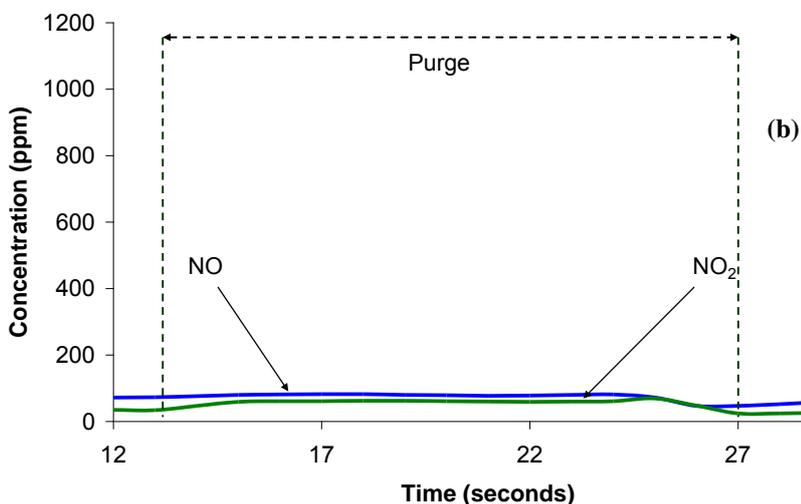
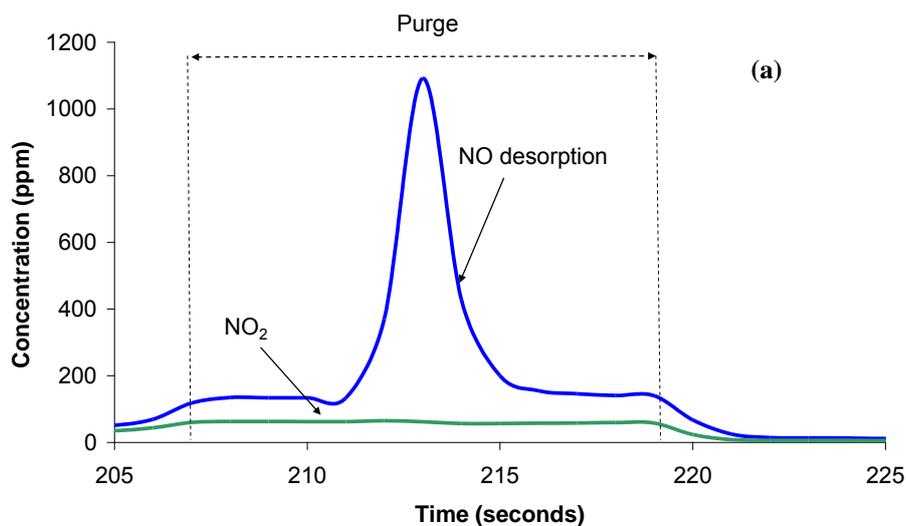
En revanche dans notre cas, en absence de rhodium, on observe sur la Figure 38 un pic important de désorption de NO<sub>x</sub>.

La désorption de NO<sub>x</sub> a été également observée par de nombreux auteurs [5, 6]. Mais la particularité de nos essais est qu'elle est présente uniquement en absence de rhodium. D'après ces résultats, l'on peut affirmer que le rhodium joue un rôle important dans le processus de réduction des NO<sub>x</sub> au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap.

La désorption des NO<sub>x</sub> intervient lors de l'injection du reformat. Les causes à l'origine de la désorption des NO<sub>x</sub> pendant la purge sont largement débattues [5 ;6] et dépendraient de conditions de réactions telles que la température du NO<sub>x</sub>Trap, le débit et la quantité de réducteurs injectés pendant la purge.



*Figure 38 : mise en évidence de la désorption des NOx à 275 °C (2500 tr/min et 45Nm).*



**Figure 39** : mise en évidence de la nature de l'espèce désorbée pendant la purge : (a) purge avec reformat, (b) purge par injection d'azote ( $N_2$ ) ; débit injecté=108 NL/min,

D'abord, comme l'a proposé Z. Lui et al. [7], la diminution de la pression partielle en oxygène entrainerait une déstabilisation des nitrates et des nitrites stockés sur le baryum pendant la phase de stockage. Il a été prouvé que les nitrates sont en équilibre avec  $O_2$ , NO et  $NO_2$ .

En présence d'un ajout supplémentaire de réducteurs ( $H_2+CO$ ), la consommation de l'oxygène produit pourrait déplacer l'équilibre dans le sens de la production de NO. Une

réduction directe des espèces  $\text{NO}_x$  adsorbés à l'interface métal/support constitue également une explication plausible proposée par ailleurs notamment par Nova et al. [8].

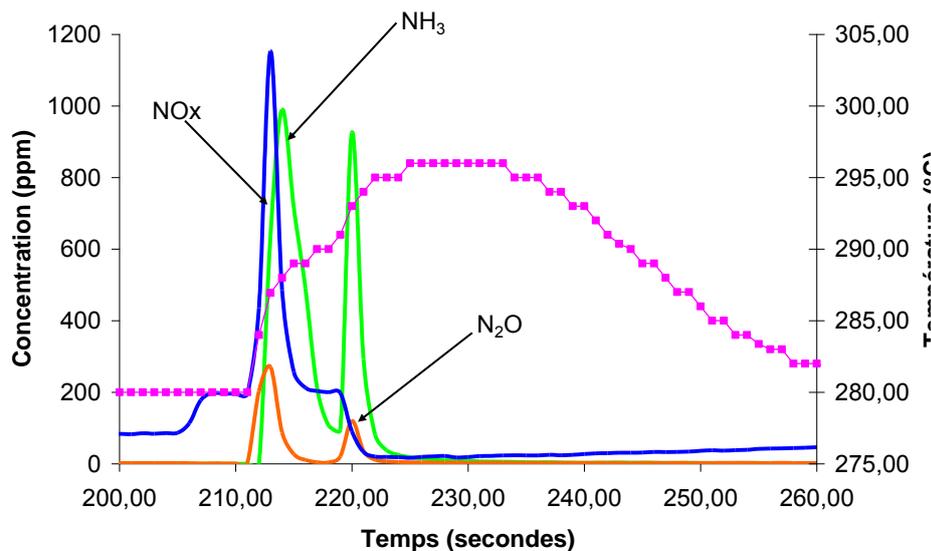
Pour expliquer la formation de NO observée dans le cas du  $\text{NO}_x$ Trap-Pt, nous avons injecté de l'azote pendant la purge dans des conditions opératoires identiques. La Figure 40 nous montre des émissions de  $\text{NO}_x$  en absence et en présence de réducteur. Nous pouvons clairement conclure que la désorption des  $\text{NO}_x$  a lieu uniquement en présence de réducteurs.

Kabin et al [9] ont proposé d'expliquer la désorption des  $\text{NO}_x$  par la chaleur dégagée au moment du basculement en milieu riche due à des réactions exothermiques d'oxydations de  $\text{H}_2$  et de CO par l'oxygène résiduel. Celle-ci entrainerait une déstabilisation thermique des nitrates et une émission de NO.

Les changements thermiques pouvant résulter des réactions exothermiques se produisant lors de l'injection des réducteurs sont mis en évidence sur la Figure 40. On note une augmentation de la température au sein du  $\text{NO}_x$ Trap au moment de l'injection du reformat.

La première étape après l'injection du reformat est l'oxydation de l'hydrogène  $\text{H}_2$  et du monoxyde de carbone CO par l'oxygène présent dans le canning ou  $\text{O}_{\text{ads}}$  adsorbé sur les sites de métaux nobles ou de l'OSC.

Dans notre cas, ces réactions d'oxydation entraînent une augmentation de 15 °C au cœur du  $\text{NO}_x$ Trap. Cet exotherme devrait être plus importante en réalité. Clayton et al. [10] ont observé une augmentation de la température du  $\text{NO}_x$ Trap variant entre 50°C et 100°C au moment de la purge. Dans notre cas, l'exotherme serait modéré par la température du réformat synthétique (20°C) injecté en amont du  $\text{NO}_x$ Trap.



**Figure 40** : mise en évidence de l'augmentation de la température dans le  $\text{NO}_x\text{Trap}$  lors de la désorption des  $\text{NO}_x$  pendant la purge

La désorption observée nous indique que la réduction des  $\text{NO}_x$  au cours de la purge est gouvernée par deux processus principaux :

(i) la déstabilisation des nitrates et leur décomposition/réduction produisant  $\text{NO}$  en phase gaz.

(ii) la réduction de  $\text{NO}$  par  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  en phase gaz sur les métaux nobles que sont le platine et/ou le rhodium présents pour conduire à la formation de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ .

Nos observations nous indiquent que le rhodium intervient surtout lors de la réduction de  $\text{NO}$ . En effet, en absence du rhodium, il semblerait que la vitesse de désorption soit plus rapide que celle de réduction en phase gaz. Ce qui entraîne une forte concentration de  $\text{NO}$  en sortie du  $\text{NO}_x\text{Trap}$ .

Nous ne devons pas omettre également qu'étant donné que nous sommes en présence d'une forte concentration de monoxyde de carbone dans le mélange réactionnel lors de la purge, les sites de platine très sensible à  $\text{CO}$  seraient fortement empoisonnés ne permettant pas une réadsorption de  $\text{NO}$  puis la réduction de ce dernier en  $\text{N}_2$ . Ce facteur expliquerait aussi la quantité de  $\text{NO}$  mesuré en sortie du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  lors de la purge.

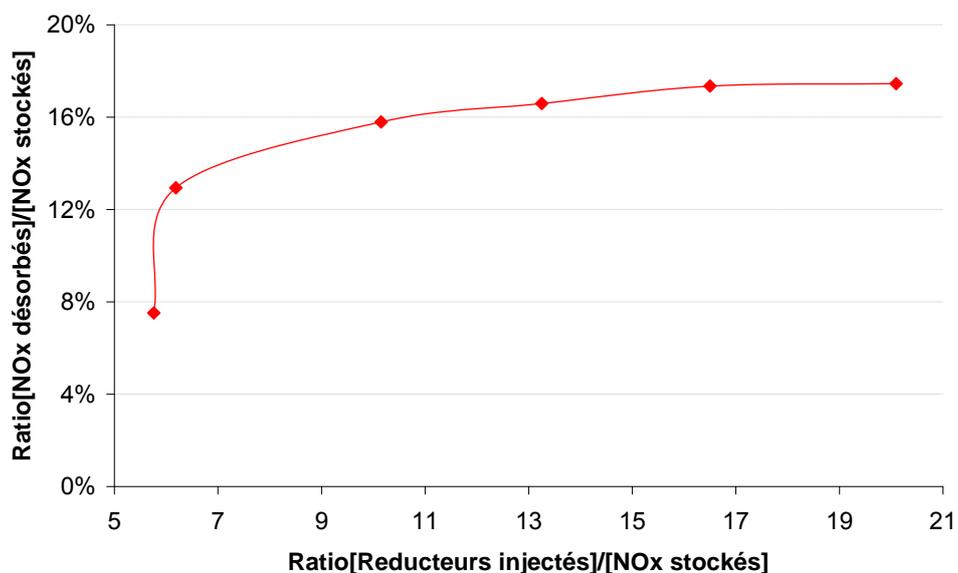
Ajouté à cela, il est bien démontré que la réduction des  $\text{NO}_x$  sur le rhodium est beaucoup plus rapide et plus efficace que sur le platine. Cela s'explique par le fait au cours de la purge, la

compétition d'adsorption sera en faveur de NO sur rhodium s'adsorbant beaucoup plus fortement et déplaçant CO même à des teneurs élevées en phase gaz. Le rhodium a donc un rôle très important au cours de la purge.

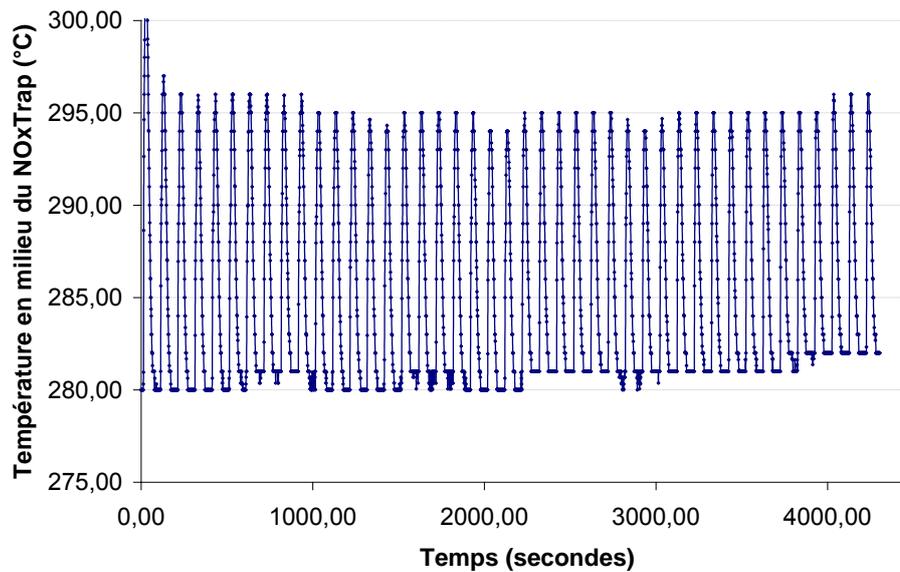
Pour identifier l'ensemble des processus impliqués dans la désorption des NO<sub>x</sub> et pour aller plus loin dans l'analyse de nos résultats, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur ce phénomène : la température, le débit de réducteurs injecté ainsi que la durée de la purge.

### 3.2.2. Impact de la durée de la purge et de la quantité de réducteurs

La Figure 41 présente la quantité de NO<sub>x</sub> désorbés en phase gaz pendant la purge par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés au cours de la phase pauvre précédente à 275°C. On note que la quantité de NO<sub>x</sub> désorbés diminue avec la quantité de réducteur présents pendant la purge. Cette observation nous confirme que c'est effectivement la présence des réducteurs qui entraîne cette désorption de NO<sub>x</sub>. Plusieurs raisons pourraient expliquer ce résultat.



**Figure 41** : quantité de NO<sub>x</sub> désorbés par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés à 275 °C (2500 tr et 45Nm) au cours de purge dont les durées varient entre 11 et 6 secondes ; débit injecté= 108 NL/min ; avec durée de stockage= 100 secondes



*Figure 42 : variation de la température du NO<sub>x</sub>Trap au cours des différentes phases de fonctionnement du piège : la durée de purge varie entre 11 et 5 secondes ; débit injecté=108 NL/min.*

La première pourrait être liée au fait que plus on injecte de réducteurs, plus l'exotherme au moment de la purge est important. Nous avons reporté sur la Figure 42, l'évolution de la température au cours du temps lorsque l'on fait varier la durée de la purge. L'analyse de la Figure 42 montre que les variations de température dans le NO<sub>x</sub>Trap ne dépendent pas de la quantité de réducteurs injectée au moment de la purge. En fait, l'exotherme en début de purge dépendrait plutôt de la quantité d'oxygène stockée pendant la phase de stockage et disponible pour réagir avec les réducteurs injectés lors de la purge qui suit.

Dans nos conditions, les réducteurs étant en excès, la durée de purge n'a pas d'impact sur le niveau d'exothermicité observé. Ainsi, tout l'oxygène présent et stocké lors de la phase de stockage est consommé assez rapidement en début de purge.

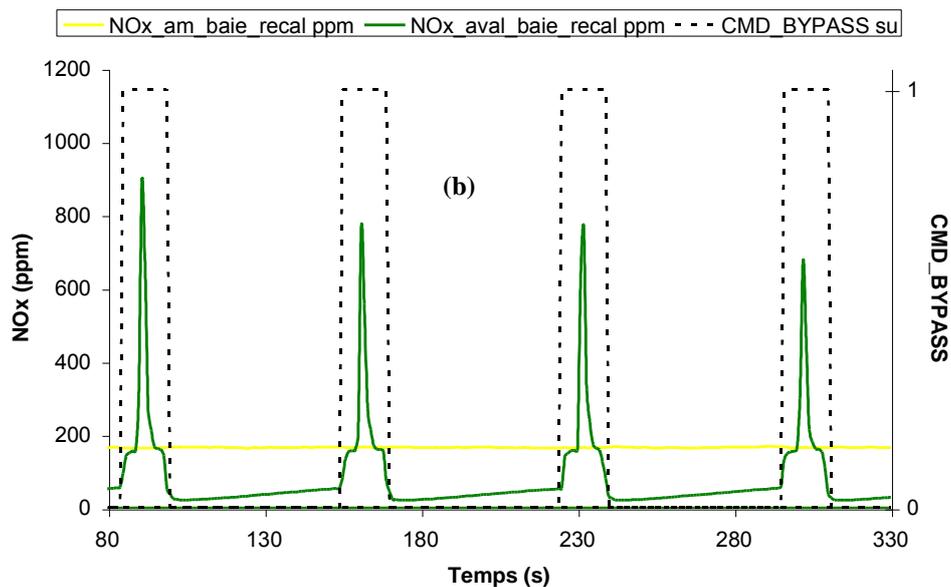
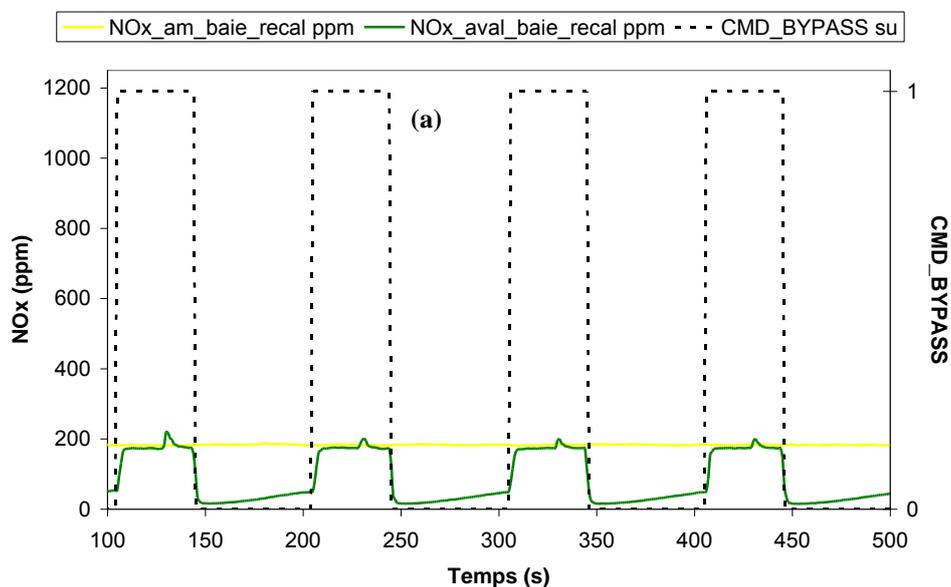
### **3.2.3. Impact du débit de reformat injecté**

La

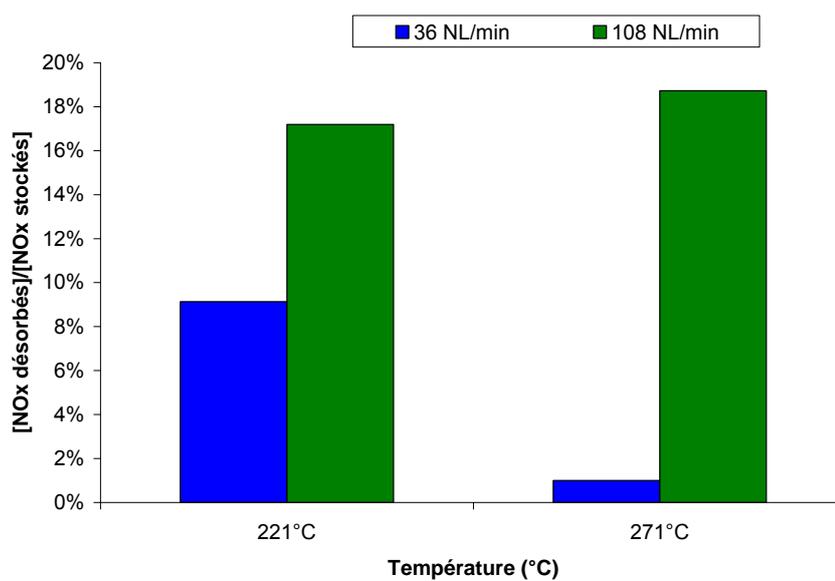
Figure 43 présente les concentrations de NO<sub>x</sub> mesurées en amont et en aval du piège sans rhodium à 275 °C avec deux débits différents de reformats pendant la purge.

Pour ces essais, la durée de stockage est de 60 secondes et les durées de purge sont ajustées de façon à injecter une quantité de réducteurs identique. Elles correspondent respectivement à 36 secondes et 11 secondes pour les débits de reformats de 36 NL/min et 108 NL/min. La désorption qui n'est pas observée pendant les purges réalisées avec un débit de 36 NL/min, apparaît très distinctement lorsque que celui est augmenté à 108 NL/min.

Les quantités de NO<sub>x</sub> désorbés par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés à 221 °C et 271 °C sont reportées sur la Figure 44. A iso-teneur en réducteurs, la proportion des NO<sub>x</sub> désorbés par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés est d'autant plus importante pour le débit de réducteurs est élevée.



**Figure 43** : mise en évidence de l'influence du débit de reformat sur la désorption des  $\text{NO}_x$  ;(a) débit=36 NL/min durée de purge=36 secondes ; (b) débit =108 NL/min durée de purge=11 secondes ; durée de stockage=60 secondes.

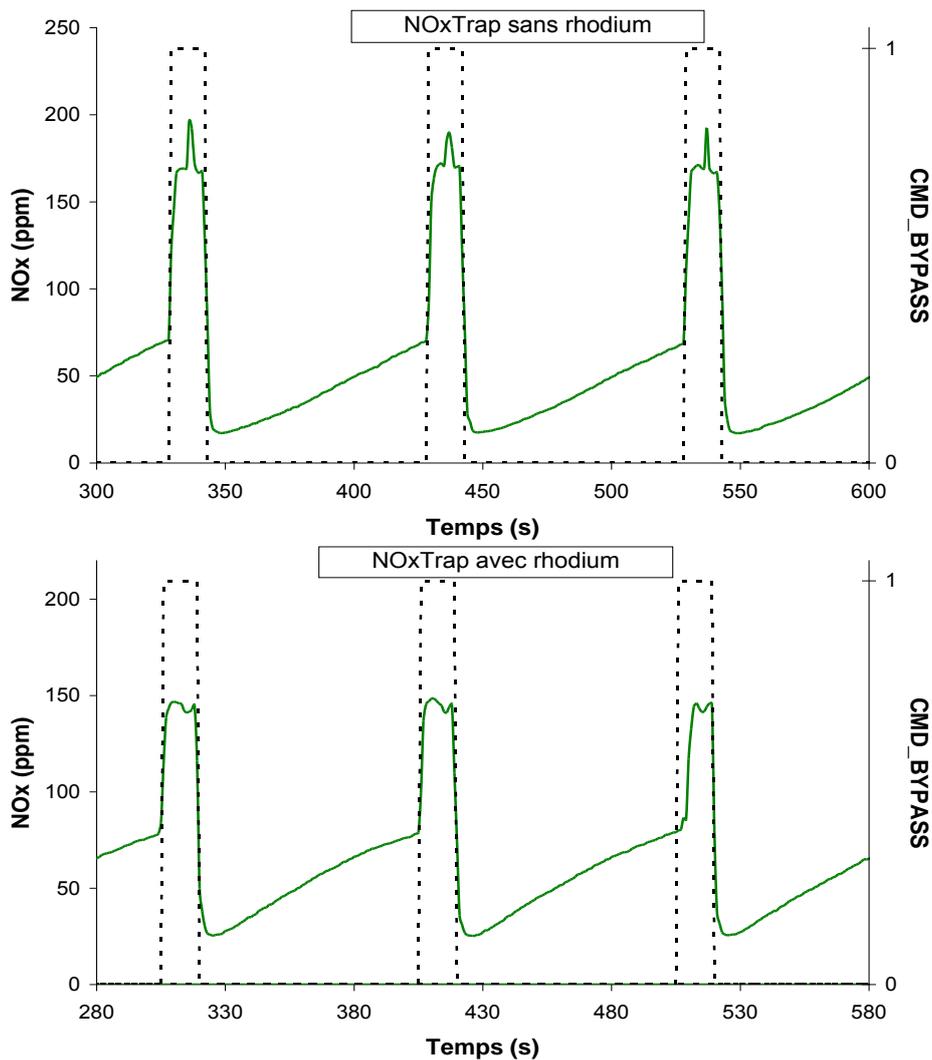


**Figure 44** : variation de la fraction de  $\text{NO}_x$  stockées en fonction du débit de reformat pendant la purge ;(en bleu) débit=36 NL/min durée de purge=36 secondes ; (en vert) débit =108 NL/min durée de purge=11 secondes ; durée de stockage=60 secondes.

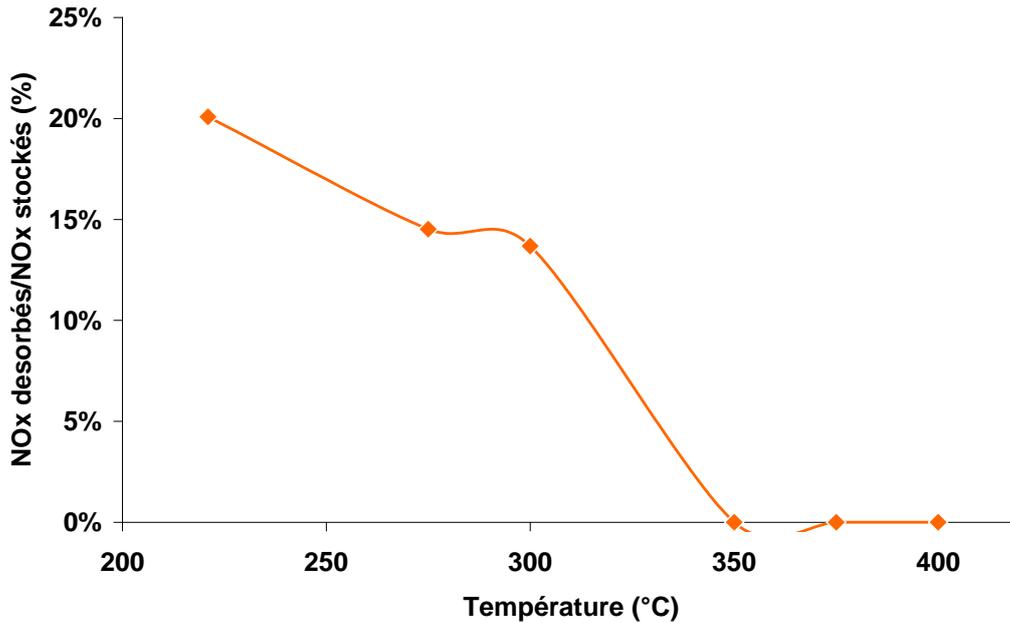
### 3.2.4. Influence de la température

La désorption des  $\text{NO}_x$  dépend également de la température du  $\text{NO}_x$ Trap. La Figure 45 présente les mesures de  $\text{NO}_x$  en aval à 350 °C (2500 tr/min et 68 Nm). On n'observe pas de désorption de  $\text{NO}_x$  à cette température. Pour plus de précision, nous avons calculé pour chaque température, le rapport  $\text{NO}_x$  désorbés par rapport aux  $\text{NO}_x$  stockés pour les différents points moteur. Les rapports notés sur la Figure 46 correspondent aux quantités maximales de  $\text{NO}_x$  désorbés à chaque température.

La quantité de  $\text{NO}_x$  désorbés diminue quand on augmente la température et s'annule à partir de  $350^\circ\text{C}$ . Celle-ci varie entre 0 et 23% par rapport aux  $\text{NO}_x$  stockés au cours de la phase pauvre. Cette observation est contraire aux résultats présentés dans la littérature. Par exemple, Epling et al [11] ont observé que la quantité de  $\text{NO}_x$  désorbés augmentait avec la température : la désorption des  $\text{NO}_x$  serait corrélée à la stabilité des nitrates. Ainsi, lorsque la température augmente les nitrates deviennent thermodynamiquement instables et la quantité de  $\text{NO}_x$  désorbés en phase gaz augmente.



**Figure 45** : comparaison des concentrations de  $\text{NO}_x$  mesurées en aval des deux  $\text{NO}_x\text{Trap}$  à  $250^\circ\text{C}$  ; durée de stockage = 100 secondes ; durée de purge = 11 secondes ; débit de reformat = 108 NL/min



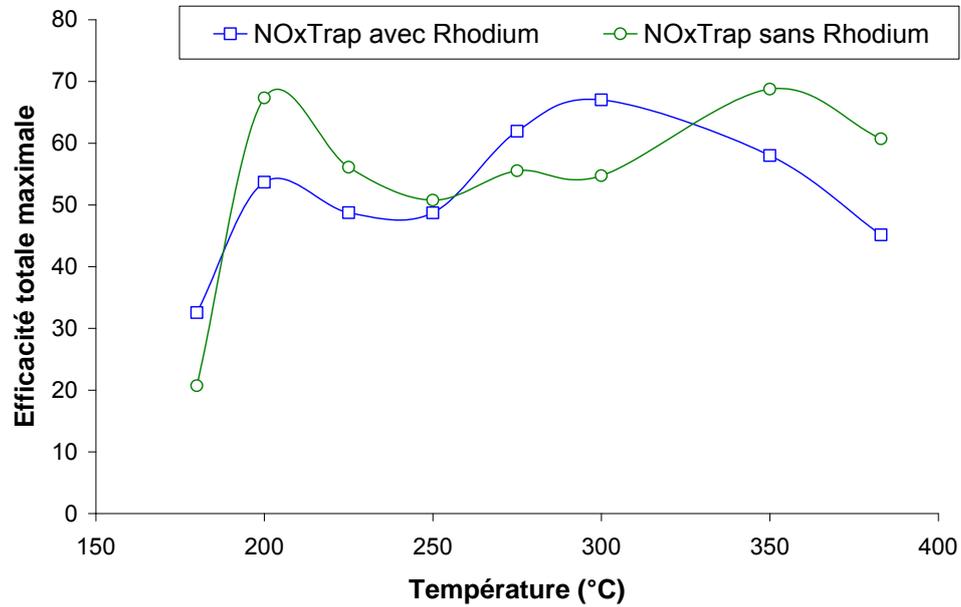
*Figure 46 : fraction maximale des NO<sub>x</sub> désorbés par rapport au NO<sub>x</sub> stockés en fonction de la température (débit reformat=108 NL/min sur le NO<sub>x</sub>Trap-Pt*

### **3.3. Calcul de l'efficacité cumulée totale en NO<sub>x</sub> (stockage + purge)**

Nous avons calculé dans cette partie, l'efficacité totale cumulée des NO<sub>x</sub> en fonction de la température pour les deux matériaux étudiés. Dans ce cas, la quantité de NO<sub>x</sub> considérée est intégrée sur un cycle complet correspondant au stockage des NO<sub>x</sub> et à la purge du NO<sub>x</sub>Trap.

Dans la gamme de températures étudiée, le NO<sub>x</sub>Trap sans rhodium a une efficacité cumulée totale maximale proche de celle du NO<sub>x</sub>Trap avec rhodium. En fait, il y a vraisemblablement compensation entre le gain sur la quantité de NO<sub>x</sub> stockée sur NO<sub>x</sub>Trap-Pt est capable la perte d'une fraction de NO<sub>x</sub> consécutivement qui ne seront pas ultérieurement réduits sur ce même piège. La Figure 47 montre également qu'au-delà de 320 °C, le NO<sub>x</sub>Trap sans rhodium

devient globalement plus efficace (sur les deux phases de stockage + purge) que le NO<sub>x</sub>Trap avec rhodium.

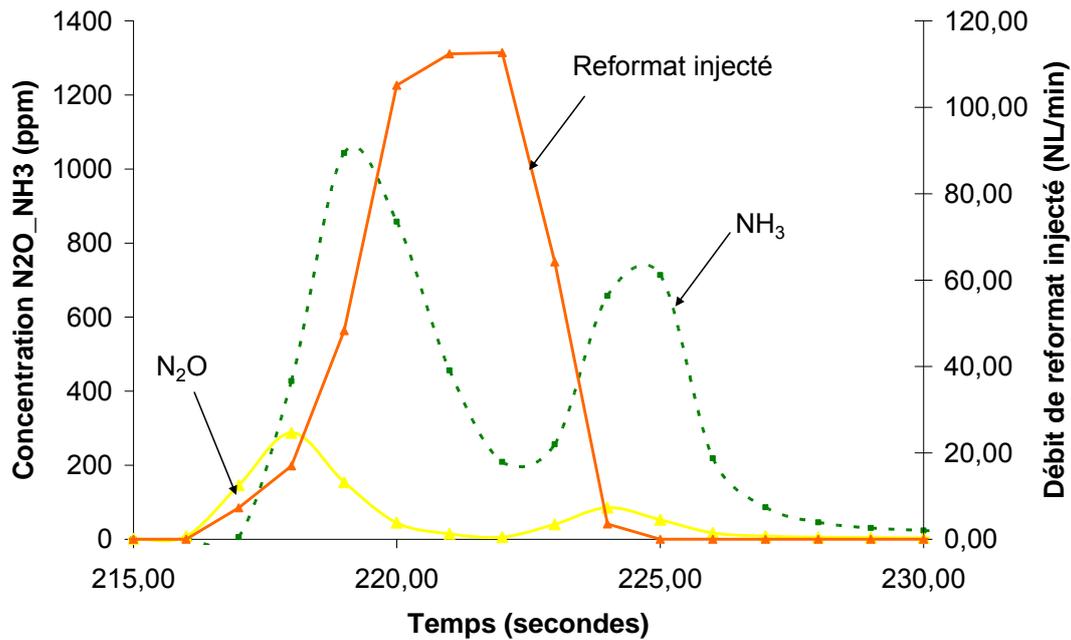


**Figure 47** : variation de l'efficacité cumulée des deux NO<sub>x</sub>Trap en fonction de la température à iso conditions de durée de purge et de stockage pour les deux NO<sub>x</sub>Trap (débit de reformat=108 NL/min)

## **4. Etude de la formation de NH<sub>3</sub> pendant la purge**

Cette partie présente l'étude des paramètres influençant la formation d'ammoniac au cours de la purge du piège. L'objectif est d'identifier les conditions optimales permettant de produire une quantité d'ammoniac suffisante pour permettre le couplage du NO<sub>x</sub>Trap avec un catalyseur SCR. L'ammoniac est un produit secondaire de la réduction des NO<sub>x</sub> qui est émis pendant la purge du piège. Il est issu de mécanismes mettant en jeu des réactions entre les NO<sub>x</sub> stockés et les deux réducteurs présents dans le reformat injecté (H<sub>2</sub> et CO). Les principaux paramètres étudiés sont : *(i)* la durée de la purge, *(ii)* la quantité et le débit de réducteurs injectés et *(iii)* la température. Les essais ont été conduits dans les conditions décrites dans la première partie de ce chapitre. Ainsi, pour chaque point moteur étudié (Tableau 4), deux débits de reformat ont été considérés (36 NL/min et 108 NL/min). Dans les deux conditions de débit de reformat, pour une durée de stockage fixée, on effectue des temps de purge différents. Pour chaque durée de purge, il faut effectuer plusieurs cycles pour permettre une stabilisation de l'efficacité instantanée des NO<sub>x</sub>. Environ sept purges sont nécessaires pour satisfaire cette condition. Les résultats présentés ici ont principalement été effectués sur le NO<sub>x</sub>Trap contenant le rhodium car la désorption du matériau dépourvu de rhodium limite son utilisation. A la fin de cette partie une comparaison des quantités d'ammoniac formé sur les deux matériaux sera faite de façon supplémentaire.

### **4.1. Mise en évidence de la formation de NH<sub>3</sub> au cours de la purge**



*Figure 48 : mise en évidence de la formation de NH<sub>3</sub> au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap par injection de reformat.*

La Figure 48 présente des mesures de NH<sub>3</sub> et de N<sub>2</sub>O obtenues à 300°C au cours de la purge avec un débit de réformat injecté de 108 NL/min pendant 8 secondes. La durée de la phase de stockage qui a précédé cette purge est de 100 secondes. Cette figure montre que les NO<sub>x</sub> stockés au cours de en régime pauvre peuvent être convertis dans nos conditions en NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>. L'azote ne peut être mesuré dans nos conditions car il est utilisé comme gaz vecteur pendant la purge. On observe la formation de N<sub>2</sub>O juste après l'injection des réducteurs. On note également une détection d'ammoniac retardée par rapport à l'injection du réformat et par rapport à la formation de N<sub>2</sub>O.

En fait lors des basculements en phase riche, le rhodium Rh essentiellement recouvert d'oxygène en surface pourrait ne pas retrouver instantanément son caractère métallique ceci expliquant le retard dans la formation d'ammoniac.

L'hydrogène injecté pendant la purge quant à lui réagirait d'abord préférentiellement avec l'oxygène adsorbé puis ensuite avec le monoxyde de carbone NO facilitant sa dissociation.

La formation d'une grande quantité N<sub>2</sub>O par rapport aux autres produits en début de purge peut également s'expliquer par une dissociation de NO inhibée par la présence d'oxygène fortement adsorbé, celle-ci nécessitant un site libre adjacent. Dans ces conditions le taux

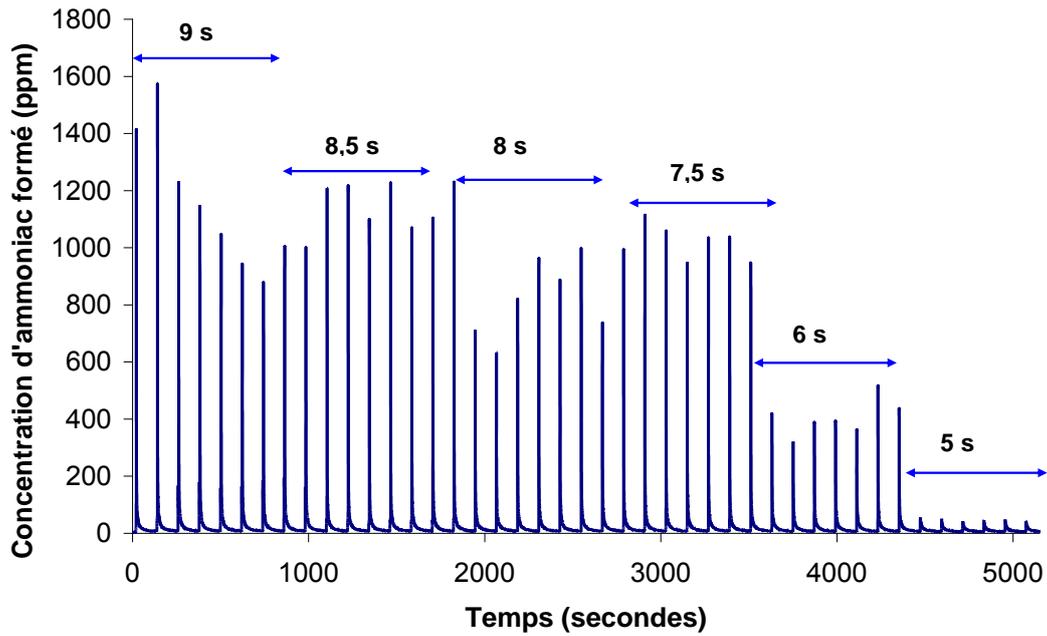
recouvrement en  $N_{ads}$  serait insuffisant aussi bien pour promouvoir la désorption associative de deux  $N_{ads}$  adjacents formant de l'azote que l'hydrogénation successive de  $N_{ads}$  en ammoniac.

On constate également la présence de deux pics de formation d'ammoniac et de  $N_2O$ , le premier est corrélé à l'injection du réformat. Quant au second, il correspond au retour des gaz d'échappement dans le  $NO_x$ Trap. Ces observations seront discutées par la suite.

## **4.2. Influence de la durée de purge et de la quantité de réducteurs injectés**

La Figure 49 donne la variation de l'intensité des pics de production d'ammoniac en fonction de la durée de la purge. Ces mesures ont été effectuées à 225 °C (2000 tr/min et 28 N.m) avec un débit de réformat injecté de 108 NL/min et une période de stockage de 120 secondes entre les purges du  $NO_x$ Trap. Pour chaque durée de purge, cinq cycles riche-pauvre sont réalisés afin de stabiliser l'ensemble des mesures. Les mesures de  $NH_3$  présentées sont obtenues par spectrométrie de masse.

Nous observons que l'intensité des pics de formation d'ammoniac diminue avec la durée de la purge, elle-même directement corrélée à la quantité de réducteurs injectés. Celle-ci nous indique qu'il est essentiel d'avoir une quantité importante de réducteurs pendant la purge pour pouvoir envisager une production d'ammoniac en vue du couplage d'un  $NO_x$ Trap et d'un catalyseur SCR.



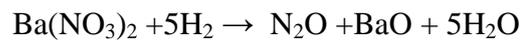
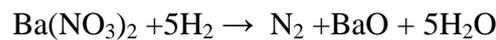
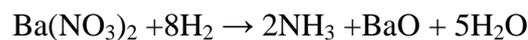
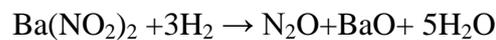
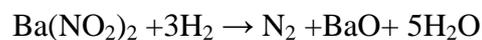
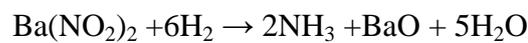
**Figure 49** : variation de la quantité de  $\text{NH}_3$  formée en fonction de la durée de la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  à  $225\text{ }^\circ\text{C}$  ; Débit de réducteurs= $108\text{NL}/\text{min}$  ; durée de stockage= $120\text{ secondes}$

**Tableau 6** : évolution des quantités d'ammoniac formé en fonction de la quantité de réducteurs et de la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés à  $225\text{ }^\circ\text{C}$  ; Débit de réducteurs= $108\text{ NL}/\text{min}$  ; durée de stockage= $120\text{ secondes}$ .

Durée de la purge (secondes)	Quantité de $\text{H}_2+\text{CO}$ injecté (mmoles)	Quantité de $\text{NO}_x$ stockés (mmoles)	Ratio [Réducteurs injectés]/ [ $\text{NO}_x$ stockés]	Quantité de $\text{NH}_3$ formé (moles)	$[\text{NH}_3\text{ formé}]/[\text{NO}_x\text{ stockés}]$
9	257,4	12,34	20,87	4,66	37,73 %
8,5	205,6	12,20	16,85	4,10	33,63 %
8	175,5	12,39	14,17	4,18	33,77 %
7,5	204,8	12,34	16,60	3,86	31,24 %
6	132,6	11,69	11,35	2,84	24,33 %
5	102,3	10,31	9,93	1,23	11,90 %

Pour plus de précisions, nous avons quantifié l'ammoniac formé en intégrant les pics de formation. Les résultats à 225 °C sont résumés dans le Tableau 6. La fraction d'ammoniac formé par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés est fortement corrélée à la quantité de réducteurs injectés pendant la purge.

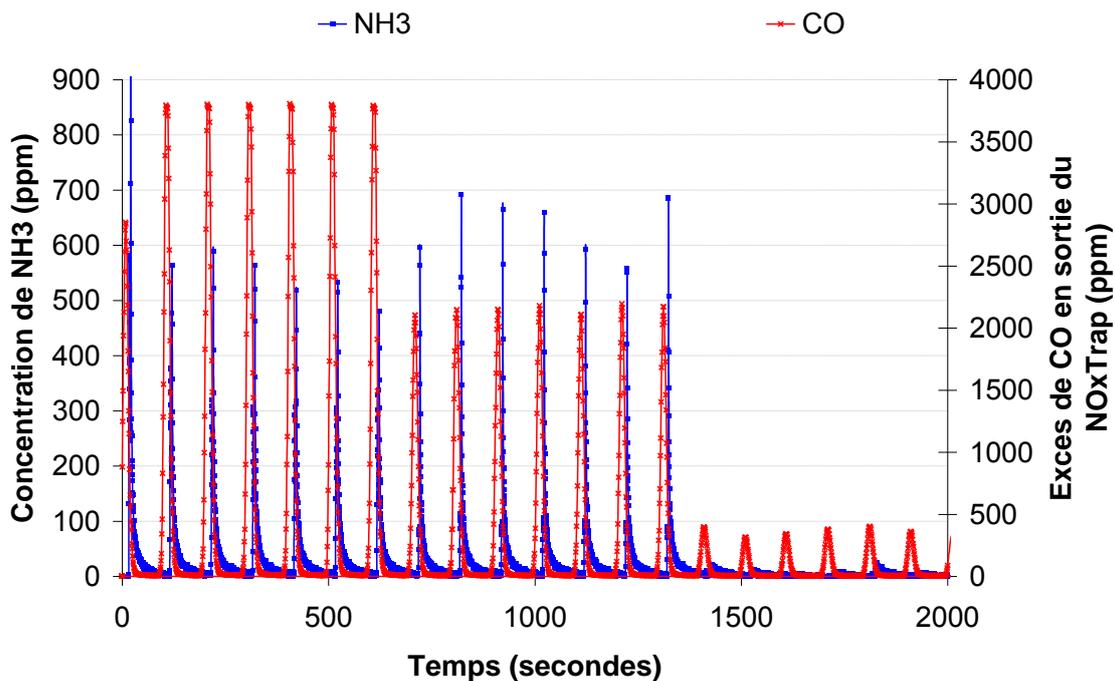
Le tableau 6 met également en évidence que l'ammoniac formé s'accompagne toujours d'un excès de réducteurs pendant la purge. Si l'on considère que l'hydrogène réagit directement avec les NO<sub>x</sub> stockés, les réactions conduisant à la formation d'ammoniac, de protoxyde d'azote et de diazote sont les suivantes :



Pour former de l'ammoniac à partir des nitrites et des nitrates, il est nécessaire que le ratio molaire entre l'hydrogène et les NO<sub>x</sub> soit respectivement égale à 2,5 et 3.

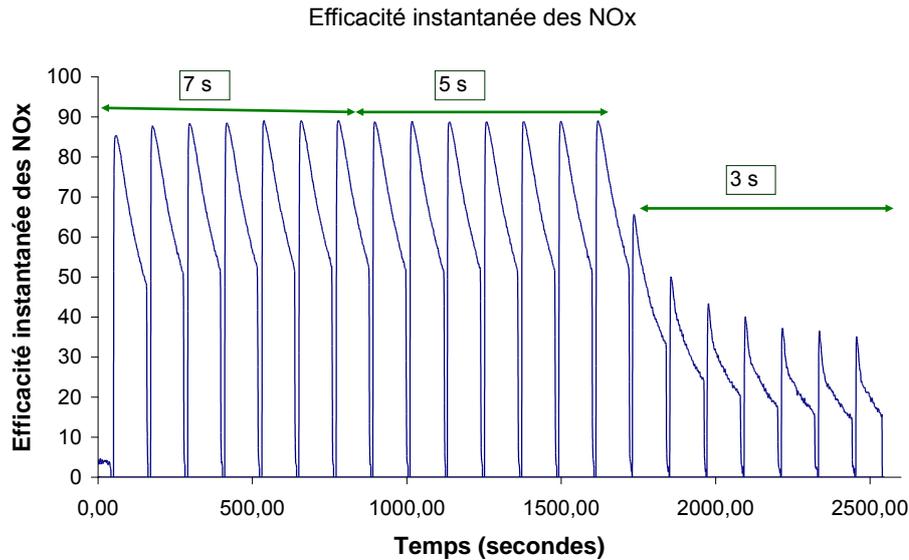
Ce qui est le cas dans ces essais. C'est pour cette raison que l'ammoniac est formé pour toutes les durées de purges étudiées.

De même, nous constatons que la quantité d'ammoniac augmente avec l'excès de réducteurs.



*Figure 50 : corrélation entre la formation d'ammoniac et l'émission d'un excès de réducteurs en aval du NO<sub>x</sub>Trap à 350 °C ; Débit de réducteurs = 108 NL/min ; durée de stockage = 100 secondes.*

Pour les résultats présentés sur les Figure 50 et Figure 51, les essais ont été effectués à 350 °C avec un débit de 180 NL/min et des durées de purges de 3, 5 et 7 secondes. On observe que les productions importantes d'ammoniac sont obtenues pour des durées de purge de 5 et 7 secondes et s'accompagnent d'un excès de CO, issu du réformat, mesuré en aval du NO<sub>x</sub>Trap respectivement à hauteur de 2000 ppm et de 3700 ppm.



**Figure 51** : variation de l'efficacité instantanée en NOx du piège en fonction de la durée de la purge à 350 °C ; Débit de réducteurs=108 NL/min ; durée de stockage=100 secondes.

Pour ces durées de purges, l'efficacité instantanée du piège est maximale. Celles-ci illustrent très bien le fait que la formation d'ammoniac nécessite un excès de réducteurs et a lieu pour des purges totales du NO<sub>x</sub>Trap.

L'intensité des pics de formation de NH<sub>3</sub> n'est pas le seul facteur qui est modifié lorsqu'on diminue la durée de la purge : l'allure des pics change également comme le montre la Figure 52. Celle-ci présente les pics de formation d'ammoniac et de protoxyde d'azote en fonction de la durée de purge et la quantité de réducteurs injectés à 225 °C (2000 tr/min et 28 Nm) avec un débit de reformat de 108 NL/min.

Nous observons que pour des durées de purges et des débits de reformats élevés, la formation de l'ammoniac évolue sous la forme d'un double pic : le premier est corrélé à l'injection du réformat. Quant au second, il correspond à la fermeture du by-pass. Le deuxième pic disparaît pour des durées de purge courte et des faibles débits de reformats.

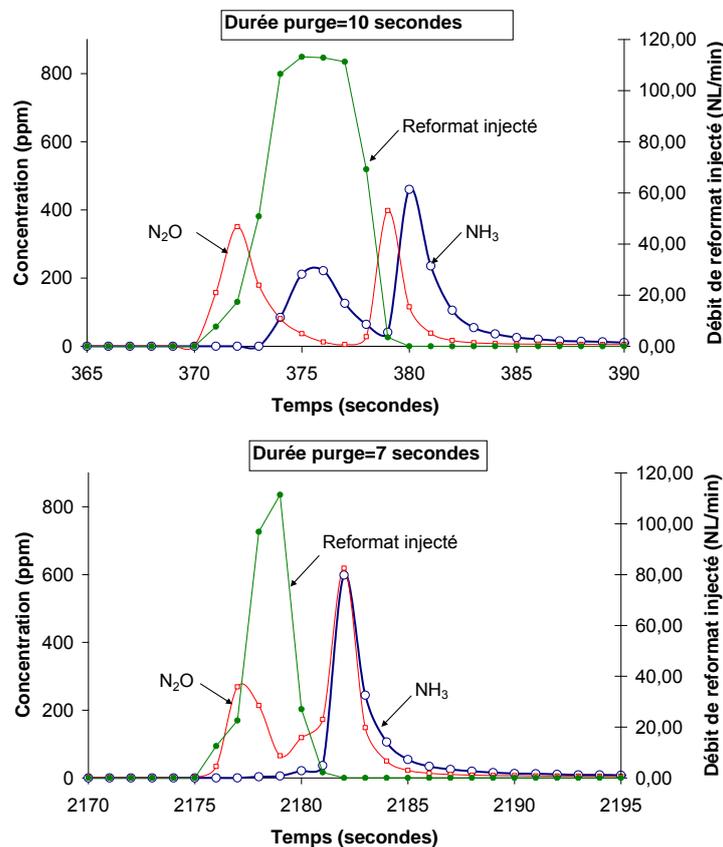
Par ailleurs on observe parallèlement une augmentation de la production de N<sub>2</sub>O.

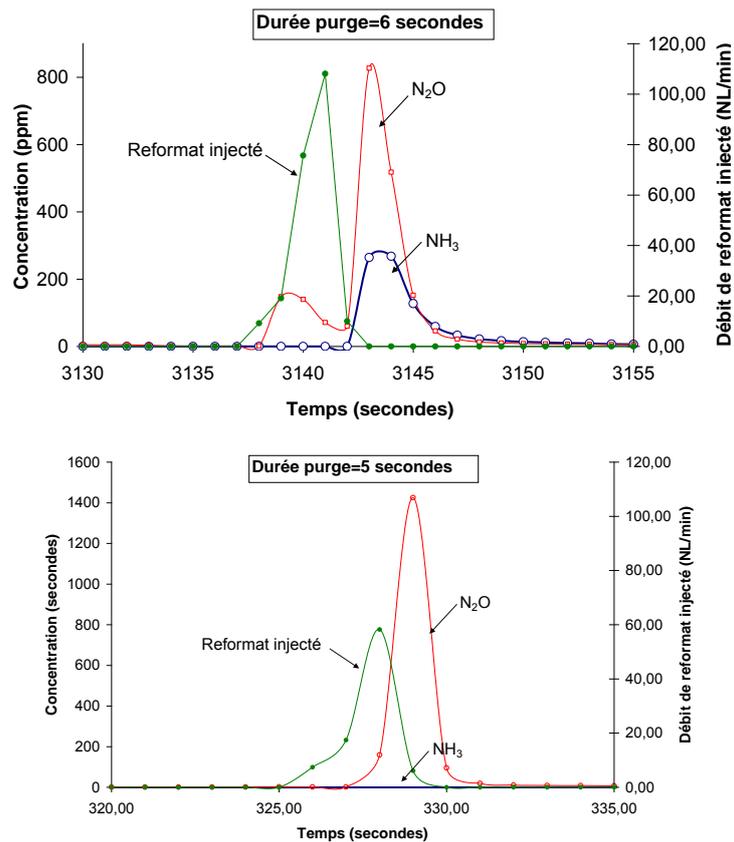
On pourrait évoquer deux raisons principales d'ordre chimique et physique qui expliqueraient ces évolutions en forme de double pic.

La première explication impliquerait des mécanismes réactionnels intervenant aux interfaces pauvres-riches et riche-pauvre comme l'a proposé Breen et al. [1]. Dans ces deux régimes

transitoires, l'exothermicité des processus chimiques discutés précédemment lorsque qu'on bascule d'un régime à l'autre peut engendrer des variations de température significatives localement sur un laps de temps très court favorisant la désorption d'ammoniac ou de nitrates stockés à la surface. D'autres réactions de surface ne sont pas à exclure mettant en jeu, par exemple, l'ammoniac formé avec les espèces  $\text{NO}_x$  adsorbés pouvant être à l'origine de la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ . Ces interprétations restent néanmoins à ce stade très spéculatives nécessitant sans doute une approche plus simple sur un micro-réacteur.

La seconde interprétation pourrait être associée au retour rapide des gaz d'échappement à la fin de la purge, provoquant ainsi une émission brutale de l'ammoniac résiduel localisé dans le canning du  $\text{NO}_x\text{Trap}$ . Pour des durées de purge courtes, la formation de  $\text{NH}_3$  diminue et dans ce cas, on observe un seul pic à la fermeture du by-pass.





*Figure 52 : mise en évidence de la variation de l'allure des pics de formation de  $\text{NH}_3$  en fonction de la durée de la purge*

### 4.3. Influence de la température

Pour pouvoir étudier l'impact de la température sur la formation d'ammoniac, nous présentons sur le Tableau 7 et la Figure 53, la fraction molaire d'ammoniac formée à chaque température. La fraction molaire d'ammoniac est ici définie de la façon suivante :  $\text{Fraction}_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3]_{\text{formé}} / [\text{NO}_x]_{\text{stockés}}$ . La quantité d'ammoniac formée est obtenue en intégrant les pics de concentrations de  $\text{NH}_3$  mesurés pendant la purge. De même, on détermine la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés par la différence de mesures entre les  $\text{NO}_x$  en amont et en aval du  $\text{NO}_x$  Trap.

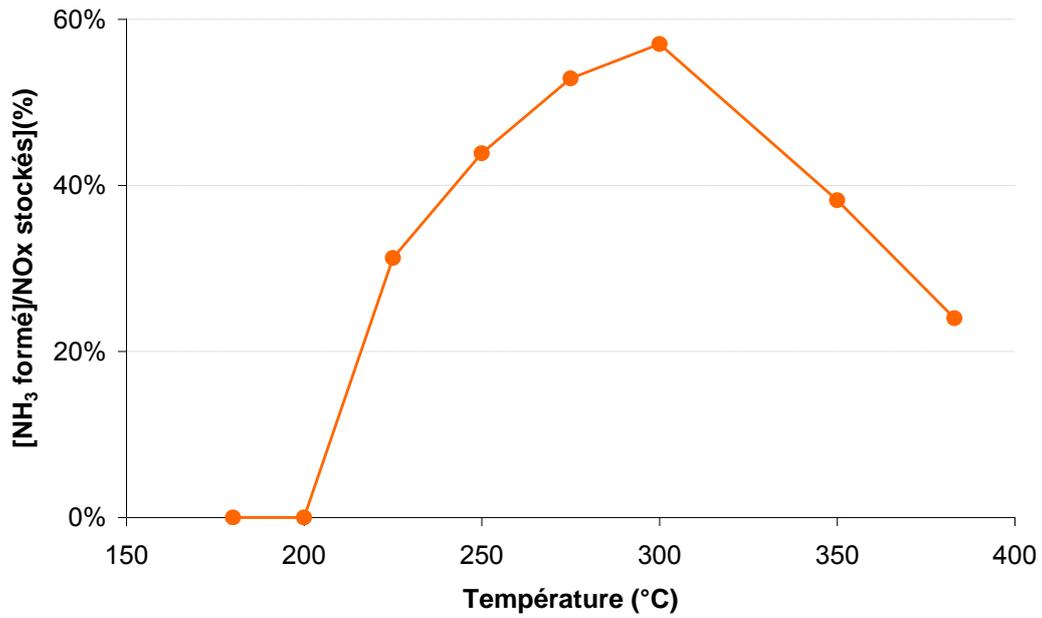
Pour permettre une comparaison aux différentes températures, les fractions molaires d'ammoniac ont été obtenues pour un rapport molaire Réducteurs/ $\text{NO}_x$  stockés égale à 14. Dans ces conditions, la quantité de réducteurs est suffisante pour produire théoriquement de

l'ammoniac. Les mesures présentées correspondent à des valeurs en ammoniac obtenues pour des purges réalisées en excès de réducteurs.

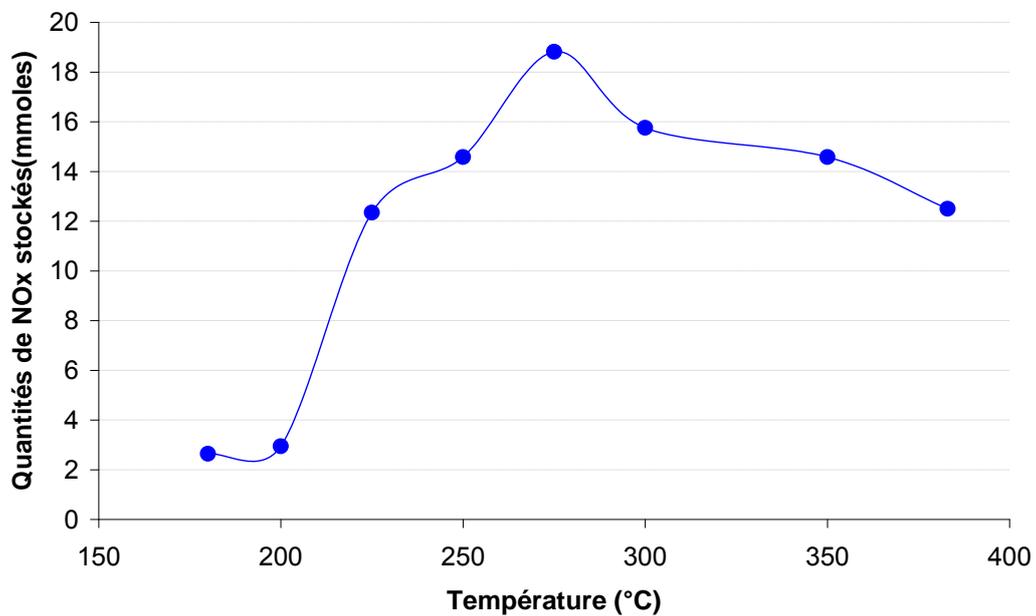
Sur toute la gamme de températures, à l'exception des basses températures (< 200°C), on a observé la formation d'ammoniac dès lors que les conditions de purge ont été suffisamment prolongées (Figure 53). Entre 250 °C et 350 °C, plus de 40 % des NO<sub>x</sub> stockés sont convertis en ammoniac. La température optimale pour la formation de l'ammoniac est de 300 °C. Ceci est accord avec les études réalisées par Xu et al. [12] qui montrent que la formation de NH<sub>3</sub> est maximale à moyenne températures.

Température (°C)	Quantité de NO <sub>x</sub> stockés (mmoles)	Quantité de NH <sub>3</sub> formé (moles)	[NH <sub>3</sub> formé]/[NO <sub>x</sub> stockés]
383	12,5	3,07	24,0 %
350	14,57	5,57	38,2 %
300	15,75	8,98	57,0 %
275	18,81	9,94	52,9 %
250	14,57	6,39	43,9 %
225	12,34	4,34	31,2 %
200	2,94	0	0,0 %
180	2,64	0	0,0 %

**Tableau 7 :** Variation des quantités d'ammoniac produites aux différentes températures pour un ratio Réducteurs/NO<sub>x</sub>\_stockés égal à 14.



*Figure 53 : variation de la production maximale en ammoniac en fonction de la température du NOxTrap à iso-ratio [réducteurs injecté]/ [NOx stockés] égal à 14.*



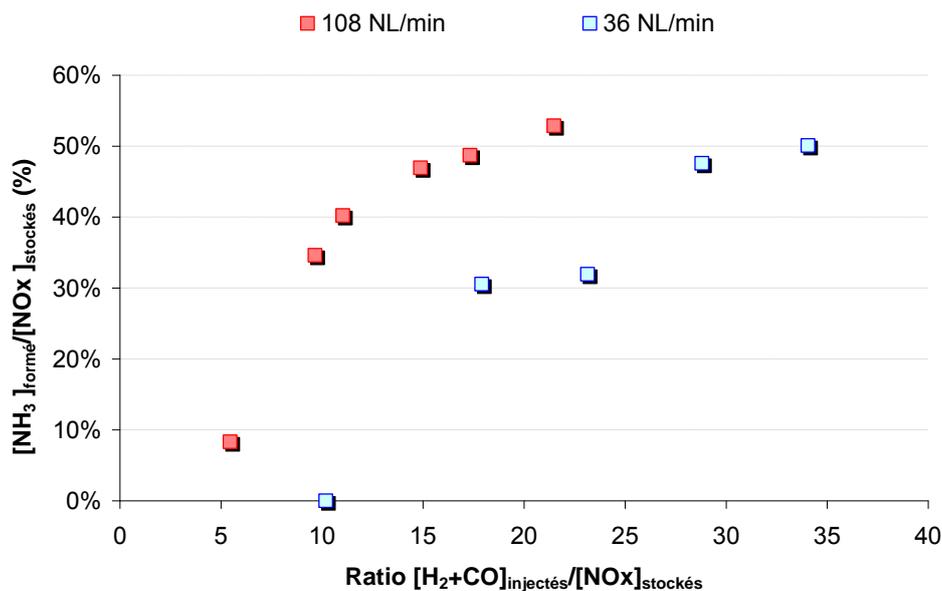
*Figure 54 : Quantité de NOx stockés en fonction de la température pour un ratio Réducteurs/NOx\_stockés égale à 14.*

La Figure 54 présente la quantité de NO<sub>x</sub> stockés pour ces différentes températures dans les mêmes conditions de durées de purges et de débit de reformat. A 180°C et 200°C, la capacité d'adsorption du NO<sub>x</sub>Trap est fortement réduite, ce qui pourrait expliquer l'absence de formation d'ammoniac.

La quantité de NO<sub>x</sub> stockés n'est pas le seul facteur pouvant être mis en cause car selon de nombreux auteurs, il pourrait exister un empoisonnement des sites de platine par CO présent au cours de la purge [13,14]. Dans notre cas, il est difficile de conclure de façon définitive puisque nous ne pouvons pas analyser la surface du NO<sub>x</sub>Trap au cours de la purge. Toutefois, un faisceau d'information obtenu notamment sur la comparaison du comportement des deux pièges lors des phases de purge montre plausible un empoisonnement du platine par CO. Cette étude sera faite en laboratoire et présenter dans le chapitre suivant.

#### 4.4. Influence du débit de réducteurs injecté

Nous avons montré précédemment que la quantité d'ammoniac produit dépend de la quantité de réducteurs injectés. Il est important de savoir si le débit de réducteur a également un impact sur la formation de NH<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons considéré deux débits différents de reformats : 38 NL/min et 108 NL/min. La durée de purge a été choisie pour que la quantité de réducteurs apportés pendant la purge soit identique dans les deux cas.



**Figure 55** : influence du débit de réducteurs pendant la purge sur la formation d'ammoniac ;  
durée de stockage=100 secondes.

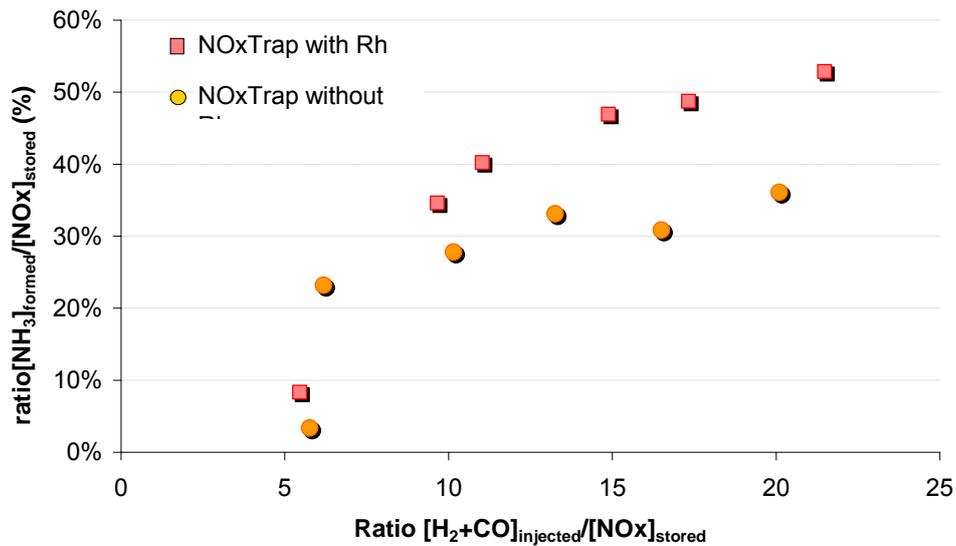
La Figure 55 présente la fraction molaire d'ammoniac formé par rapport à la quantité de réducteurs injectés à iso ratio Réducteurs/NO<sub>x</sub>\_stockés (T\_NO<sub>x</sub>Trap = 275 °C). On note une augmentation significative de la quantité de NH<sub>3</sub> pour le débit de réformat le plus élevé. Pour un rapport réducteurs/NO<sub>x</sub>\_stockés égale à 17 par exemple, 30% des NO<sub>x</sub> sont convertis en ammoniac avec un débit de 36 NL/min, tandis que plus de 50 % des NO<sub>x</sub> sont convertis en ammoniac dans ces mêmes conditions. Ceci montre que pour un même rapport Réducteurs/NO<sub>x</sub>\_stockés, le débit représente un paramètre déterminant pour optimiser les conditions de formations d'ammoniac et qu'il est plus astucieux de réaliser des purges courtes, mais avec un débit de réformat élevé.

#### **4.5. Influence de la suppression du rhodium**

Des résultats similaires ont été obtenus avec le piège sans rhodium. En effet, on a également retrouvé que la production d'ammoniac dépendait de :

- la durée de la purge,
- la température au sein du NO<sub>x</sub>Trap,
- la quantité de réducteurs injectée.

La Figure 56 montre une comparaison des quantités de NH<sub>3</sub> formés par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés, pour les NO<sub>x</sub>Trap avec et sans rhodium (T\_NO<sub>x</sub>Trap = 275 °C). On observe que la suppression du rhodium entraîne la diminution des quantités de NH<sub>3</sub> formés. Abdulhamid et al [4] ont montré que la sélectivité en ammoniac était plus grande sur les catalyseurs à base de palladium et de platine comparativement à ceux à base de rhodium. Ils ont proposé d'expliquer ce fait par la capacité des métaux précieux à dissocier NO en Nads et Oads, qui est une étape clef dans la formation de NH<sub>3</sub>.



**Figure 56 :** quantité d'ammoniac produite sur les deux NOxTrap à 275 °C en fonction de la quantité de réducteurs pendant la purge (débit=108 NL/min ; Durée de stockage=100 secondes)

#### 4.6. Conclusions sur l'étude de la formation de l'ammoniac au cours de la purge

Nous avons étudié dans cette partie les conditions de formations de l'ammoniac sur deux catalyseurs industriels en conditions banc moteur.

A l'issue de notre étude, il ressort tout d'abord qu'il est possible de former de l'ammoniac dans de telles conditions. La formation d'ammoniac est toujours corrélée avec une efficacité totale du NOxTrap c'est-à-dire lorsque la purge du NOxTrap est totale : ce qui correspond à une réduction totale des NOx stockés.

Le reformat étant en mélange de H<sub>2</sub> et de CO, nous pouvons proposer que dans ces conditions l'ammoniac pourrait être issu de deux réactions principales :

- L'hydrogénation des atomes d'azotes lors de la réaction entre l'hydrogène et les NOx stockés
- L'hydrolyse des isocyanates issu de la réaction entre CO et les NOx stockés en présence de vapeur d'eau.

Ainsi, nous avons montré qu'à basse température, l'ammoniac n'est pas formé sur les deux catalyseurs étudiés cependant que le ratio d'ammoniac formé augmente avec la température. En effet, à basse température la très forte adsorption de CO sur les métaux nobles pourrait expliquer cela tandis qu'à plus haute température les réactions sont favorisées puisque la réactivité des espèces augmente.

La température n'est pas le seul facteur qui impacte la formation d'ammoniac. Notre étude nous a montré que la quantité d'ammoniac au cours de la purge augmentait avec la durée de la purge et la quantité de réducteurs apportés. L'ammoniac tout comme l'autre produit de la réduction des NOx observé dans nos conditions évolue sous la forme d'un double pic. Cette évolution en double pic est fortement dépendante de la durée de purge et de la quantité de réducteurs apportés : le premier est corrélé à l'injection du réformat. Quant au second, il correspond au retour des gaz d'échappement dans le NOxTrap.

Nous apporterons plus d'explications à ces observations au chapitre suivant en étudiant les différentes espèces adsorbées sur le NOxTrap au cours des deux différentes phases ainsi que leur réactivité.

## 5. Etude du couplage d'un NOxTrap avec un catalyseur SCR

Nous avons étudié et identifié précédemment les conditions qui conduisent à la formation de l'ammoniac. Les essais réalisés sur banc moteur ont montré que  $\text{NH}_3$  était formé lorsque la purge était réalisée en excès de réducteurs. La formation de ce produit augmente également avec la quantité et le débit de réducteurs pendant la purge. L'objectif était d'optimiser la formation de  $\text{NH}_3$  en sortie du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  afin de coupler celui-ci avec un catalyseur SCR et améliorer ainsi l'efficacité du système pour convertir les  $\text{NO}_x$  en diazote. En effet, cette technologie pourrait pallier à la nécessité d'un approvisionnement en urée pour le fonctionnement d'un catalyseur SCR. L'efficacité de ce système a été évaluée et les résultats sont présentés dans cette partie.

Le fonctionnement du couplage d'un  $\text{NO}_x\text{Trap}$  et d'un catalyseur SCR est schématisé sur la Figure 57. Ce système est caractérisé par un fonctionnement séquentiel selon le cycle de fonctionnement du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  :

**Etape 1 :** la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  est réalisée en excès de réducteurs pour permettre la formation de l'ammoniac. Dans le même temps, l'ammoniac formé se stocke sur le catalyseur SCR.

**Etape 2 :** au cours de la phase de stockage qui suit, les  $\text{NO}_x$  sont en grande partie piégée par le  $\text{NO}_x\text{Trap}$ . Le catalyseur SCR, au moyen de l'ammoniac formé au cours de la purge précédente permet alors de réduire une fraction des  $\text{NO}_x$  non traités par le  $\text{NO}_x\text{Trap}$ .

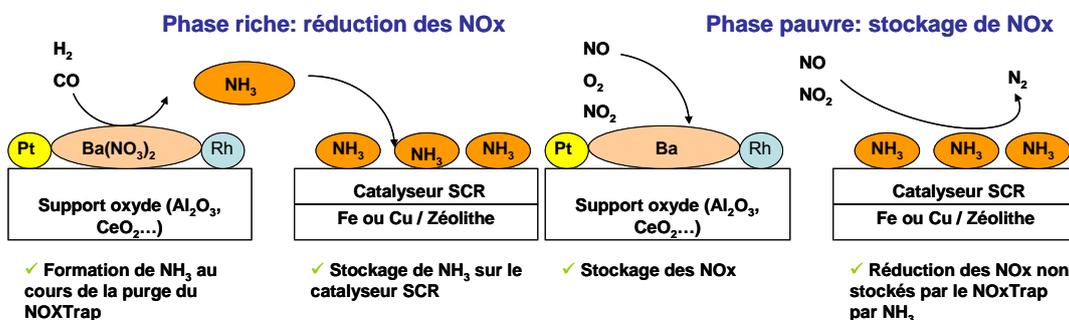
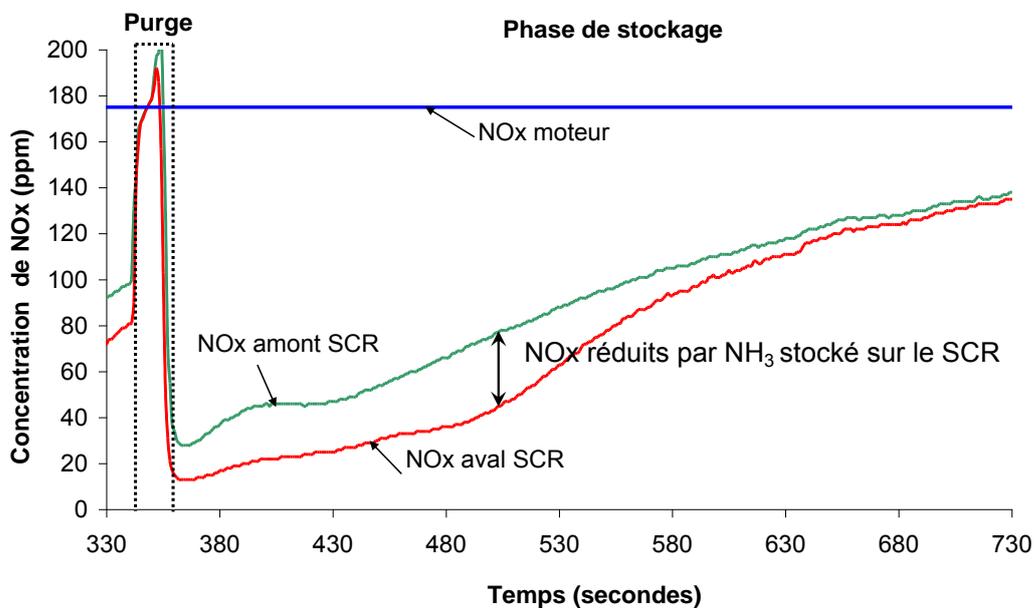


Figure 57 : schéma décrivant le principe du couplage d'un  $\text{NO}_x\text{Trap}$  et d'un catalyseur SCR.

Ce système nécessite donc des conditions particulières de fonctionnement. Il est important de maîtriser à la fois les conditions de formations de l'ammoniac au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap, mais également celles de stockage de NH<sub>3</sub> et de réduction des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub> par le catalyseur SCR.

## 5.1. Mise en évidence de la réduction des NO<sub>x</sub> sur le système de couplage NO<sub>x</sub>Trap + SCR

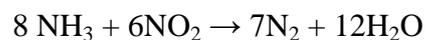


**Figure 58** : mise en évidence de l'effet SCR passif (1763 tr/min et 50,7 Nm), durée de purge =11 secondes ; débit reformat = 2,5 g/s

La Figure 58 présente les concentrations de NO<sub>x</sub> émis par le moteur et les concentrations de NO<sub>x</sub> en entrée et en sortie du catalyseur SCR. Les essais ont été effectués à 1763 tr/min et 50,7 Nm, ce qui correspond à des températures de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR respectivement de 278°C et 255°C. La purge a été réalisée avec un débit de reformat de 2,5 g/s pendant 11 secondes. Les NO<sub>x</sub> ont été stockés pendant plus de 350

secondes. Nous avons choisi une durée de stockage longue afin de visualiser l'évolution de la conversion des NO<sub>x</sub> par le catalyseur SCR.

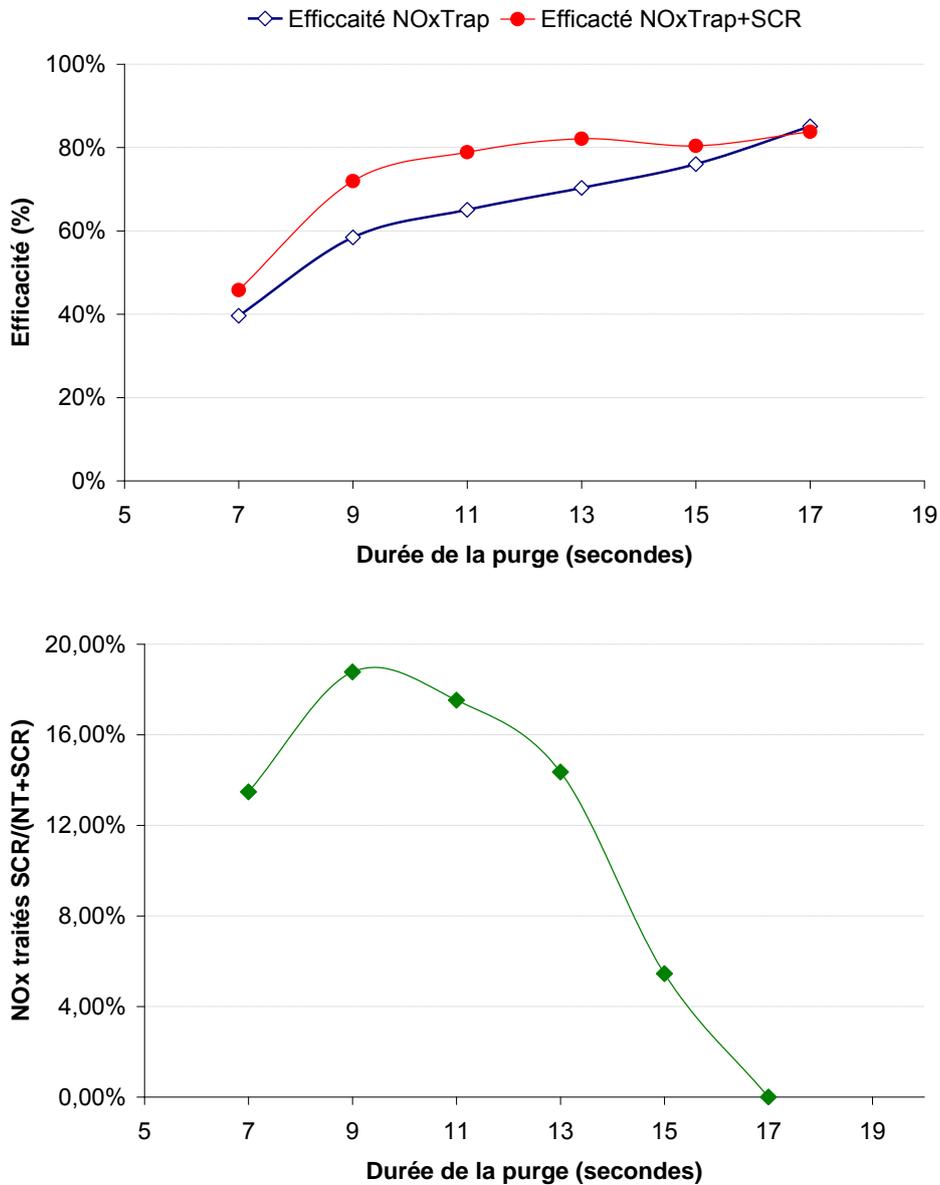
On observe que la concentration des NO<sub>x</sub> est réduite en plaçant un catalyseur SCR en aval du NO<sub>x</sub>Trap. L'ammoniac stocké au cours de la purge précédente est capable de réduire les NO<sub>x</sub> de façon continue en présence d'oxygène sur le catalyseur SCR. NO et NO<sub>2</sub> étant présent en sortie du NO<sub>x</sub>Trap, les réactions suivantes sont susceptibles de se produire :



La quantité de NO<sub>x</sub> convertie est plus importante après la purge et diminue progressivement, ce qui laisse penser que l'ammoniac stocké par le catalyseur SCR est progressivement consommé pour la réduction des NO<sub>x</sub>.

## 5.2. Influence de la durée de la purge

L'influence de la durée de purge sur l'efficacité du catalyseur SCR a été étudiée pour l'ensemble des points moteurs présentés dans le Tableau 5. Les efficacités de traitement du NO<sub>x</sub>Trap seul et du système NO<sub>x</sub>Trap + SCR, en fonction de la durée de la purge, sont présentées sur la Figure 59 (T\_NO<sub>x</sub>Trap = 255 °C). Plus la durée de purge est prolongée et plus l'efficacité de réduction des NO<sub>x</sub> est importante. Lorsque l'on analyse la contribution du catalyseur SCR à la réduction globale des NO<sub>x</sub>, on s'aperçoit qu'il existe une durée de purge optimale pour laquelle la réduction des NO<sub>x</sub> par le catalyseur SCR est maximale. Celle-ci correspond à une purge de 9 secondes à 255 °C. Au-delà de cette durée, l'efficacité diminue fortement pour finalement s'annuler lorsque la purge est vraiment prolongée. On observe qu'à 255 °C, la contribution du catalyseur SCR au traitement global des NO<sub>x</sub> est nulle pour une purge de 17 secondes. Comme le montre la Figure 60, l'efficacité du catalyseur SCR évolue de la même façon lorsque l'on fait varier la durée de la purge pour toutes les températures étudiées.

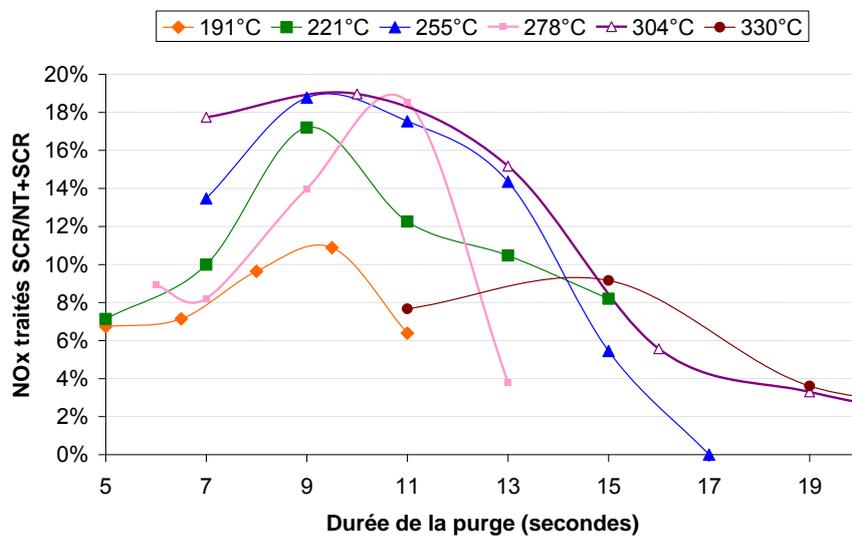


**Figure 59 :** variation de l'efficacité du catalyseur SCR en fonction de la durée de la purge avec des purges réalisées à iso débit de reformat (1763 tr/min et 50,7 Nm, EGR = 450 mg/cycle, durée de purge = 11 secondes ; débit reformat = 2,5 g/s)

Nous avons montré précédemment que la formation de  $\text{NH}_3$  pendant la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  augmente avec la durée de la purge. C'est pour cette raison que l'efficacité du système est améliorée lorsque l'on augmente la durée de la purge. Cependant au-delà d'une certaine

concentration d'ammoniac, il pourrait y avoir un effet inhibiteur de l'ammoniac sur le catalyseur SCR. En effet, il est bien connu qu'une trop grande quantité d'ammoniac pourrait inhiber les réactions de SCR sur les catalyseurs à base de Fe-Zéolithe. Cet effet a déjà été observé dans la littérature et certains auteurs parlent d'un empoisonnement de l'ammoniac pour le catalyseur SCR aux trop fortes concentrations d'ammoniac.

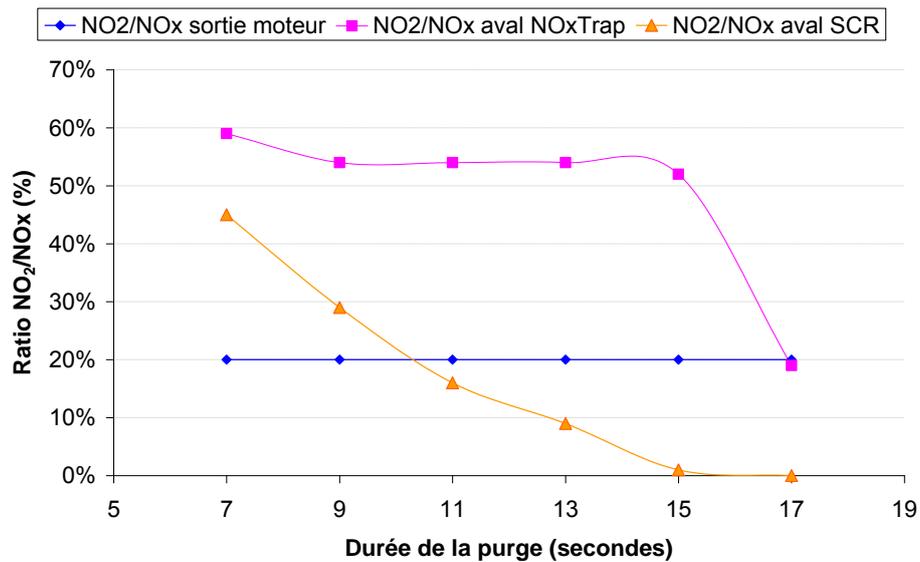
En effet, l'ammoniac stocké sur le catalyseur SCR bloquerait dans ce cas les sites d'activation du  $\text{NO}_2$  [15]. La première étape des réactions ayant lieu sur le catalyseur SCR est la formation de nitrates et des nitrites à partir de  $\text{NO}_2$  activé [16].



**Figure 60 :** variation de la contribution du catalyseur SCR au traitement des  $\text{NO}_x$  globaux à différentes températures.

L'efficacité du catalyseur SCR dépend également du ratio  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  [17]. Nous avons reporté sur la Figure 61 la variation du ratio  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  en fonction de la durée de la purge. Ce ratio est proche de 0.5 pour des durées de purges entre 9 et 15 secondes, et donc optimal pour le fonctionnement du SCR. Ce ratio est fortement diminué en sortie du catalyseur SCR : les réactions SCR impliquant à la fois  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ .

Pour la purge de 17 secondes,  $\text{NO}_2$  représente environ 20 % des  $\text{NO}_x$  globaux en entrée du catalyseur SCR. Dans ce cas, la réaction dite « fast SCR » n'est pas favorisée et ceci pourrait expliquer également la diminution de l'efficacité du catalyseur SCR.



**Figure 61** : évolution du ratio  $NO_2/NO_x$  en fonction de la durée de la purge (1763 tr/min et 50,7 Nm), EGR = 450mg/cycle, durée de purge = 11 secondes ; débit reformat = 2,5 g/s)

Ces deux hypothèses sont possibles mais il est difficile d'apporter une explication exacte à ces résultats. Il est cependant clair que la durée de purge a un impact important sur l'efficacité d'un système de couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR car elle détermine la quantité de réducteurs apportés pendant la purge, celle-ci étant corrélée à la formation d'ammoniac. Cependant un trop large excès de réducteurs pourrait conduire à une inhibition des sites de réactions de SCR et donc à une diminution de l'efficacité de réduction des NO<sub>x</sub> sur le catalyseur SCR.

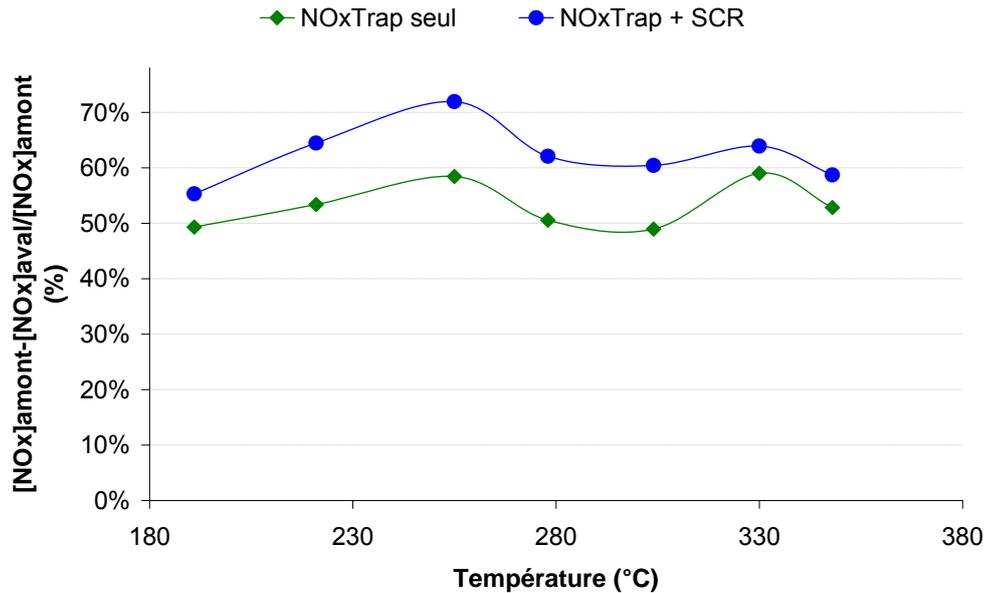
### 5.3. Influence de la température

Pour étudier l'impact de la température, nous avons reporté sur la Figure 62, l'efficacité maximale du NO<sub>x</sub>Trap et du NO<sub>x</sub>Trap +SCR obtenue à chaque température. On observe une amélioration de la conversion des NO<sub>x</sub> en plaçant un catalyseur SCR en aval du NO<sub>x</sub>Trap. Cette amélioration varie selon les températures étudiées et il existe une plage optimale de température pour obtenir de bonnes performances de réduction des NO<sub>x</sub>. L'efficacité du

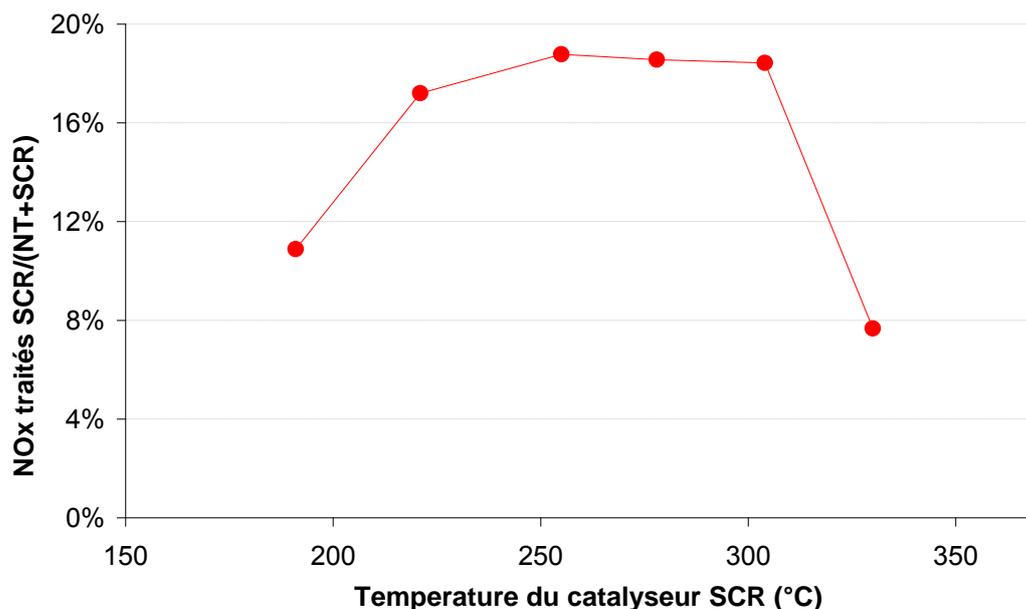
couplage du NO<sub>x</sub>Trap et du catalyseur SCR est optimale sur une fenêtre de température allant :

- de 230 °C à 310 °C dans le catalyseur SCR
- soit 250 °C à 340 °C dans le NO<sub>x</sub>Trap

La contribution du catalyseur SCR au traitement global des NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub>Trap+SCR) est alors de l'ordre de 20 % pour une température de 255 °C (Figure 63).



**Figure 62** : variation de l'efficacité du NO<sub>x</sub>Trap et du système de couplage NO<sub>x</sub>Trap+SCR en fonction de la température pour des purges totales du NO<sub>x</sub>Trap sans large excès de réducteurs.



*Figure 63 : contribution du catalyseur au traitement des NOx sur l'ensemble du système NOxTrap+SCR en fonction de la température.*

A basse température, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 225 °C, la formation de l'ammoniac est limitée au cours de la purge du NOxTrap. Ceci se traduit par une diminution de l'efficacité du couplage du NOxTrap et du catalyseur SCR.

L'efficacité du catalyseur SCR augmente lorsque l'on augmente la température : la formation de l'ammoniac est favorisée dans ce cas. En effet, comme montré précédemment, plus de 50 % des NOx stockés peuvent être convertis en NH<sub>3</sub> au cours de la purge du NOxTrap.

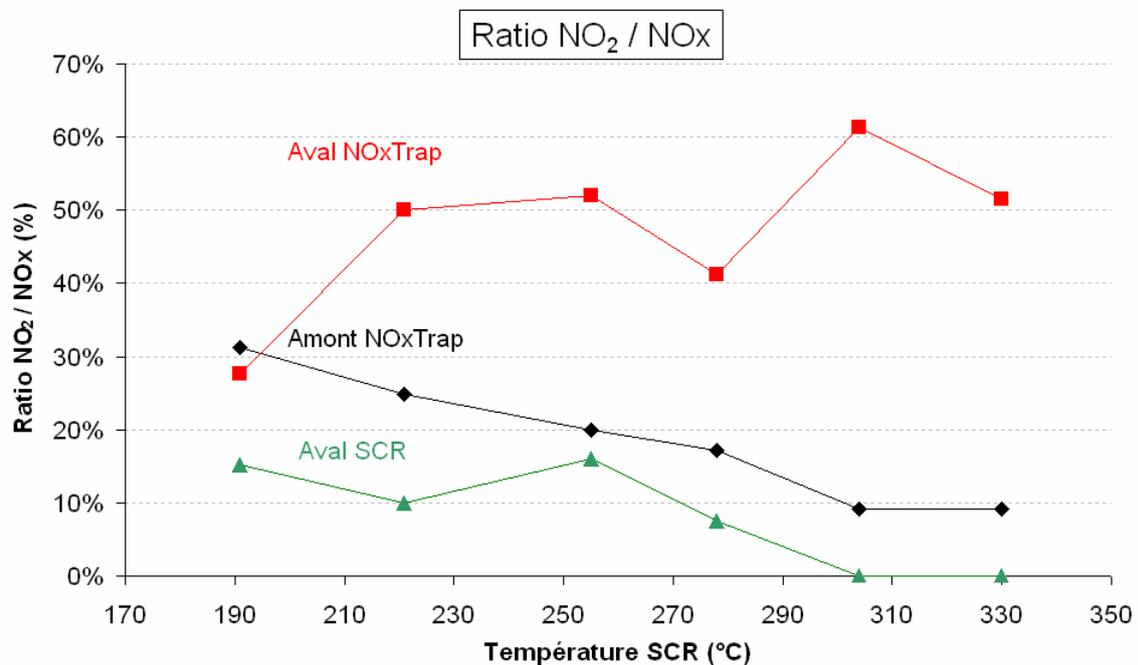
Au-delà de 340 °C, on note une diminution significative de la quantité des NOx traités par le catalyseur SCR. Pourtant la formation d'ammoniac est favorisée. Cependant l'efficacité du catalyseur SCR ne dépend pas uniquement de la quantité d'ammoniac formé, mais également de l'adsorption de celui-ci sur les sites de stockage. En effet, Lindhom et al [18] ont montré que l'adsorption de NH<sub>3</sub> était limitée sur des catalyseurs SCR à base de Fer-zéolithe à haute températures. D'autres parts, l'ammoniac pourrait également s'oxyder en NO<sub>x</sub> sur le catalyseur SCR et cette réaction est favorisée à partir de 350 °C.

## 5.4. Traitement du NO<sub>2</sub> par le catalyseur SCR.

Si coupler un NOxTrap et un catalyseur SCR permet d'augmenter l'efficacité de traitement des NOx, le catalyseur SCR permet également de diminuer fortement l'émission de NO<sub>2</sub>. Ce fait est présenté sur la Figure 64 qui montre que le ratio NO<sub>2</sub>/NOx en sortie SCR est :

- divisé par 5 par rapport à la sortie du NOxTrap,
- divisé par 2 par rapport à la sortie du moteur.

Ces résultats montrent donc que ce système permet de réduire de façon efficace les émissions de NO<sub>2</sub> en sortie d'échappement, NO<sub>2</sub> étant beaucoup plus toxique que NO.



**Figure 64 :** évolution du ratio NO<sub>2</sub>/NOx en entrée et en sortie du NOxTrap et du catalyseur SCR en fonction de la température du catalyseur SCR.

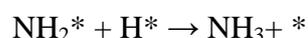
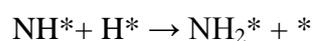
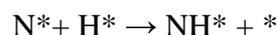
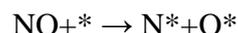
## 6. Conclusions

Nos résultats montrent que la quantité de NO<sub>x</sub> stockés par le NO<sub>x</sub>Trap dépourvu de rhodium est supérieure à celle stockée sur le NO<sub>x</sub>Trap contenant ce métal. Cependant nous avons également observé une désorption d'une partie des NO<sub>x</sub> stockés pendant la purge lorsque le NO<sub>x</sub>Trap ne contient pas de rhodium. La proportion des NO<sub>x</sub> désorbés par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés varie entre 0 % et 23 %. Cette proportion dépend de la température du NO<sub>x</sub>Trap, de la quantité de réducteurs injectés pendant la purge et du débit de réformat. Les résultats obtenus nous ont également permis d'identifier les différents processus ayant lieu au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap :

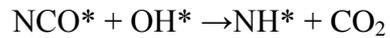
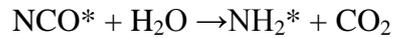
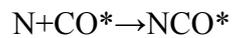
- oxydation des réducteurs en début de la purge par l'oxygène de l'OSC et l'oxygène résiduel dans le canning. Ces réactions dégagent de la chaleur et entraînent une augmentation de la température au sein du NO<sub>x</sub>Trap.
- désorption de NO en phase gazeuse due à la présence des réducteurs et à la déstabilisation des nitrites et des nitrates.
- réduction de NO en phase gaz par le platine et le rhodium, le rhodium étant plus efficace que le platine pour la réduction de NO en phase gaz. C'est ce qui explique que la désorption est observée uniquement en absence de rhodium.

La formation de l'ammoniac au cours de la purge dépend fortement de la quantité de réducteurs et de la durée de la purge. Dans nos conditions de réactions, c'est à dire en présence de H<sub>2</sub> et de CO, l'ammoniac pourrait être issu de deux mécanismes différents :

**a/** l'hydrogénation successive des atomes d'azote N, eux même issus de la dissociation de NO sur les métaux nobles :



**b/** l'hydrolyse des isocyanates en présence de CO. Les isocyanates sont des intermédiaires réactionnels formés à partir d'atomes d'azote et de CO adsorbés :



Selon ces mécanismes, quand on augmente la durée de la purge, on augmente la quantité de réducteurs c'est-à-dire de  $\text{H}^*$  et de  $\text{CO}^*$ , favorisant ainsi les réactions d'hydrogénation des atomes d'azotes et la formation et d'hydrolyse d'isocyanates.

La formation de  $\text{NH}_3$  est favorisée à moyenne température c'est-à-dire pour de températures allant de 250 °C à 350 °C, où plus de 40 % des  $\text{NO}_x$  stockés peuvent être convertis en ammoniac. Cependant, nous n'avons pas observé de formation de  $\text{NH}_3$  à basse température (180°C et 200°C). Ce résultat pourrait s'expliquer d'une part par la capacité d'adsorption du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  fortement réduite à 180°C et 200°C et d'autre part par un possible un empoisonnement des sites de platine par CO dans le reformat lors de la purge.

L'ammoniac apparaît toujours avec un délai de quelques secondes comparées à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  et à l'injection du reformat. Cette observation pourrait nous laisser penser que l'ammoniac formé en début de pain catalytique pourrait se ré-adsorber et réagir avec les  $\text{NO}_x$  stockés, en compétition d'adsorption avec  $\text{H}_2$  et CO. Nous avons observé également que l'ammoniac apparaissait au cours de la purge sous la forme d'un double pic lorsque la purge était prolongée. La compréhension de l'ensemble de ces phénomènes observés se fera grâce à une étude en spectroscopie infrarouge dans le chapitre suivant.

Il est possible d'exploiter la formation d'ammoniac au cours de la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  en y associant un catalyseur SCR. Les performances de ce système dépendent de la quantité d'ammoniac formé au cours de la purge du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  et du stockage de celui-ci par le catalyseur SCR. L'efficacité est maximale pour des températures allant de 250 °C à 350 °C dans le  $\text{NO}_x\text{Trap}$  et de 210 °C à 310 °C dans le catalyseur SCR.

Au-delà de 340 °C, l'oxydation d'une partie de l'ammoniac ou la faible capacité d'adsorption de l'ammoniac par le catalyseur SCR, entraîne une diminution des  $\text{NO}_x$  réduits par catalyseur SCR. La durée de purge est un facteur important car elle définit la quantité de réducteurs apportés pendant la purge.

La durée de purge est essentielle pour l'efficacité du système car elle détermine la quantité de réducteurs apportée pendant la purge, celle-ci étant corrélée à la formation d'ammoniac. Néanmoins, un trop large excès de réducteurs entraîne une baisse d'efficacité qui pourrait être due à une inhibition des sites de réactions du catalyseur SCR.

## 7. Références bibliographiques

- [1] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 6895-6906.
- [2] J.C. Schlatter, K.C. Taylor, *Journal of catalysis* 49 (1977) 42-50.
- [3] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Applied Catalysis B: Environmental* 81(2008) 150-159
- [4] Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 169-182
- [5] J.R. Theis, J.A. Ura, J. Li, SAE technical Paper n° 2003-01-1159
- [6] W. S. Epling, A. Yezerets, N. W. Currier, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 117-129
- [7] Z. Liu and James A. Anderson, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 18-27
- [8] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136 (2008), 128-135
- [9] S. Kabin, L. Muncrief, P. Harold, *Catalysis Today* 96 (2004), 79-89
- [10] D. Clayton, P. Harold, V. Balakotaiah, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 616-630
- [11] W. S. Epling, A. Yezerets, N. W. Currier, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 117-129
- [12] J. Xu, R. Clayton, V. Balakotaiah, M. P. Harold, *Applied Catalysis B Environmental* 77 (2008) 395-408.
- [13] L. Lietti; I. Nova, L. Castoldi, E. Tronconi, P. Forzatti, SAE Technical Paper 2006, 2006-01-1368
- [14] C. Scholz, B. Maes, M. de croon, J. C. Schouten, *Applied Catalysis A* 332 (2007) 1-7
- [15] E. C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 187-193
- [16] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, P. Forzatti, F. Bregani, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 419-423
- [17] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *Catalysis Today* 3 (2010) 223-230.
- [18] A. Lindholm, H. Sjövall, L. Olsson, *Applied Catalysis B Environmental* 98, (2010) 112-121

**Chapitre IV :**  
**Compréhensions des réactions de**  
**stockage et de réduction des NOX**  
**au cours des phases de**  
**fonctionnement d'un piège à NO<sub>x</sub>**

**CHAPITRE IV : COMPREHENSIONS DES REACTIONS DE STOCKAGE ET DE REDUCTION DES NOX AU COURS DES PHASES DE FONCTIONNEMENT D'UN PIEGE A NO<sub>x</sub>..... 137**

1.	INTRODUCTION .....	139
2.	RAPPEL DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	140
2.1.	<i>Description des catalyseurs</i> .....	140
2.2.	PROTOCOLE D'ESSAI .....	141
3.	ETUDE DU STOCKAGE ET DE LA REDUCTION DES NOX EN PRESENCE D'HYDROGENE.....	144
3.1.	<i>Etude du stockage des NOx en présence d'hydrogène</i> .....	144
3.1.1.	Impact de la durée de la purge sur la quantité de NOx stockés .....	145
3.1.2.	Impact de la concentration en hydrogène sur la quantité de NOx stockés sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	149
3.1.3.	Etude et identification des espèces adsorbées en présence de NO+O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	151
3.1.3.1.	Présentation des espèces adsorbées .....	151
3.1.3.2.	Mise en évidence des espèces adsorbées en fonction de la température au cours de cycles courts sur Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	152
3.1.3.3.	Impact de la durée du stockage sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées .....	155
3.1.3.4.	Impact de la durée de purge sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées .....	159
3.2.	<i>Etude de la réduction des NOx en présence d'hydrogène et de la formation de l'ammoniac au cours de la purge</i> .....	163
3.2.1.	Evolution des produits au cours de la purge : impact de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène .....	163
3.2.2.	Modification de l'état de surface en fonction de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène 170	
3.3.	<i>Conclusions</i> .....	171
4.	ETUDE DU STOCKAGE ET DE LA REDUCTION DES NO <sub>x</sub> EN PRESENCE D'HYDROGENE ET MONOXYDE DE CARBONE .....	173
4.1.	<i>Impact de la présence de CO sur le stockage des NO<sub>x</sub></i> .....	174
4.2.	<i>Impact de la présence de CO sur la réduction des NOx pendant la purge</i> .....	177
4.2.1.	A 150°C .....	178
4.2.2.	A 250°C .....	180
4.2.3.	A 350°C .....	182
4.2.4.	Conclusions .....	184
4.3.	<i>Modification de l'état de surface du catalyseur au cours du stockage et de la réduction en présence de CO</i> .....	185
4.3.1.	En présence de CO seul .....	185
4.3.2.	En présence de H <sub>2</sub> +CO .....	194
5.	CONCLUSION .....	198
6.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	200

# 1. Introduction

Après avoir présenté, dans le chapitre précédent les résultats obtenus sur banc moteur concernant d'une part la formation d'ammoniac au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'autre part l'impact du rhodium sur l'efficacité de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub>, nous avons étudié par spectroscopie infrarouge en mode *operando* le comportement du catalyseur lors des phases de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> sur deux catalyseurs Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisés au laboratoire.

L'objectif de cette étude est de décrire les processus intervenant à la surface et de les relier aux conversions et sélectivités mesurées à partir de l'analyse des gaz en sortie de cellule. A partir de cette analyse, il sera intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur banc moteur où l'efficacité du piège à NO<sub>x</sub> est reliée à d'autres paramètres associés aux transferts de matière, de chaleur, à l'hydrodynamique des fluides.

La première partie de ce chapitre présente un rappel des conditions expérimentales et une description succincte des catalyseurs utilisés au cours des essais; ceux-ci ayant été décrits plus en détail dans le chapitre II. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude du stockage des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrogène en étudiant l'impact de la durée de la purge et de la quantité d'hydrogène sur la quantité de NO<sub>x</sub> stockée, sur l'efficacité du NO<sub>x</sub>Trap mais également sur l'évolution des différentes espèces adsorbées. Nous intéresserons également dans cette partie à l'étude la purge en présence d'hydrogène en portant une attention particulière à la formation de NH<sub>3</sub>.

Nous adopterons une démarche similaire dans la troisième partie de ce chapitre mais cette fois ci en présence d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Nous présenterons les modifications de l'état de surface du catalyseur et des quantités d'ammoniac formé en présence de CO

## 2. Rappel des conditions expérimentales

### 2.1. Description des catalyseurs

Pour cette étude, deux catalyseurs ont été synthétisés au laboratoire (chapitre 2) : un monométallique Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un bimétallique Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé à partir du monométallique. L'étude de ces deux catalyseurs nous permettrons d'étudier l'impact de la présence du rhodium sur l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap et sur la formation d'ammoniac au cours de la purge.

Le Tableau 8 présente les teneurs massiques en métaux nobles, et en baryum des deux catalyseurs étudiés. La surface spécifique, le volume poreux et de la taille moyenne des pores diminuent pour les deux catalyseurs après imprégnation du baryum et des métaux précieux.

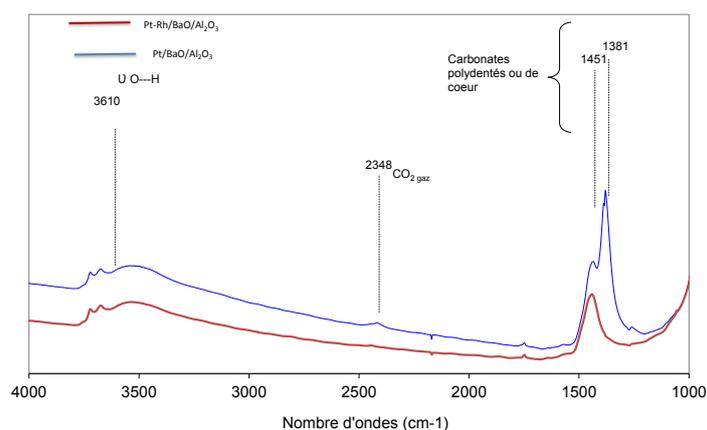
Les surfaces spécifiques de nos catalyseurs sont respectivement de 280 m<sup>2</sup>/g et de 222 m<sup>2</sup>/g pour le Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'ordre de grandeur de la surface spécifique des catalyseurs automobiles est de 100-200 m<sup>2</sup>/g [1] ce qui nous permet de dire que nos pièges à NO<sub>x</sub> ont de bonnes surfaces actives.

*Tableau 8: Teneur massique en platine, rhodium et baryum et propriétés texturales des catalyseurs synthétisés*

Teneur massiques						
Catalyseurs	Pt/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Pt-Rh/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
% Ba	20			20		
% Pt	1			1		
% Rh	0			0,5		
Propriétés texturales des catalyseurs						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Pt/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SBET (m <sup>2</sup> /g)	368	302	280	330	265	222
Vp (cm <sup>3</sup> /g)	0,42	0,38	0,41	0,88	0,53	0,39
Taille moyenne des pores (Å)	88	69	29	53	40	35

Les solides sont finalement broyés et mis sous la forme de pastilles pesant respectivement 11 mg et de 11,6 mg pour le Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les pastilles sont prétraitées

*in situ* sous flux d'oxygène et d'hydrogène selon le protocole décrit dans le chapitre II. Ces traitements thermiques permettent d'éliminer une grande partie des carbonates. Cependant, les carbonates ioniques ou massiques très stables demeurent comme nous le montre la Figure 65. Ces carbonates polydentés sont formés raisonnablement sur le baryum ( $1451$  et  $1381$   $\text{cm}^{-1}$ ). Dans la suite, tous les spectres seront donc présentés après soustraction du spectre du catalyseur activé, qui sert ainsi de référence pour faciliter l'attribution des bandes infrarouges d'où l'apparition d'une bande négative pour  $T=350^\circ\text{C}$ .



**Figure 65:** Spectres directs après activation des catalyseurs  $\text{Pt-Rh/BaO/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt/BaO/Al}_2\text{O}_3$

## 2.2. Protocole d'essai

Le but de cette étude étant d'apporter une meilleure compréhension aux résultats banc moteur, nous avons simplifié les conditions expérimentales tout en conservant les mêmes types d'essai. Le fonctionnement séquentiel du  $\text{NO}_x$ Trap a été reproduit en alternant une phase de stockage des  $\text{NO}_x$  et de purge du  $\text{NO}_x$ Trap grâce au basculement d'une vanne 4 voies.

Le Tableau 9 présente une comparaison des conditions expérimentales utilisées au banc moteur avec celle au laboratoire.

Le mélange réactionnel et le débit des gaz restent les mêmes aux les trois températures contrairement aux essais banc moteur où le débit variait en fonction du point de régime et de charge. De plus, pour nous permettre une meilleure compréhension, nous avons travaillé avec un mélange plus simplifié comparé aux gaz d'échappement comportant en plus des hydrocarbures, du dioxyde de carbone et de l'eau notamment.

Le débit total au cours des deux phases est le même et est égal à 15 ml/min .Les tests sont réalisés en isotherme à trois différentes températures représentatives des basses, moyennes et hautes températures (150°C, 250°C et 350°C).

**Tableau 9:** Comparaison des conditions expérimentales utilisées au laboratoire avec celles du banc moteur.

Facteurs		Conditions expérimentales au Banc Moteur	Conditions expérimentales au laboratoire
Catalyseurs	Nature	Pain catalytique en forme de nid d'abeille	Poudre mis sous forme d'une pastille
	Composition	Cordiérite Washcoat : Métaux nobles : Pt, Pd, Rh Autres additifs (lantane, titane, cérine)	Alumine, Baryum, platine et rhodium
Composition du mélange réactionnel		Gaz d'échappement mélange complexes : présence de H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , HCs et suies La composition des gaz d'échappement varie en fonction du point de régime charge	Mélange simplifié : Phase pauvre : NO+O <sub>2</sub> +He Phase riche : H <sub>2</sub> , CO, He La composition du mélange réactionnel reste la même pour les essais
Nature du contact entre le flux et le catalyseur		Le flux réactionnel traverse le pain	Le flux effleure la pastille
Températures étudiées		Plusieurs températures allant de 180°C à 383°C	Trois températures : 150°C, 250°C et 350°C
Débit /VVH		Variable selon les points de régime/charge. Variable entre la phase de stockage et de purge	Constant pour les trois températures étudiées Constant aux cours des phases de stockage et de purge.

Il est important de préciser que dans le cas des essais laboratoire le flux réactionnel effleure la pastille. Au banc moteur le flux traverse complètement le pain en effleurant également la surface du monolithe. La nature du contact entre les réactifs et la surface catalytique est donc relativement similaire faisant de la spectroscopie IR en transmission une technique de choix pour l'étude des catalyseurs monolithiques.

Pour chaque essai, le flux pauvre est envoyé sur la pastille et les NO<sub>x</sub> sont stockés pendant une durée allant de 120 à 500 secondes. La quantité de NO<sub>x</sub> stockés est calculée par différence entre le niveau des NO<sub>x</sub> injectés (NO<sub>x</sub>) et le signal mesuré à la sortie de la cellule-réacteur. Nous calculons également l'efficacité de stockage des NO<sub>x</sub> sur une durée qui représente le pourcentage de NO<sub>x</sub> stockés pendant cette durée :

$$\text{Efficacité de stockage} = 100 * \frac{[\text{NO}_x_{\text{entrée cata}} - \text{NO}_x_{\text{sortie cata}}]}{\text{NO}_x_{\text{entrée cata}}} = \frac{[\text{NO}_x_{\text{stockés}}]}{\text{NO}_x_{\text{entrée cata}}}$$

La régénération des sites de stockage est initiée après le stockage des NO<sub>x</sub>.

Afin de simuler les conditions réelles, il n'y a pas de phase de purge avec un gaz inerte tel que l'hélium entre la phase de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub>. Cependant, il est nécessaire de faire 19 cycles riche/pauvre afin d'obtenir une bonne stabilisation du catalyseur et de l'ensemble des mesures.

### 3. Etude du stockage et de la réduction des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrogène.

#### 3.1. Etude du stockage des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrogène

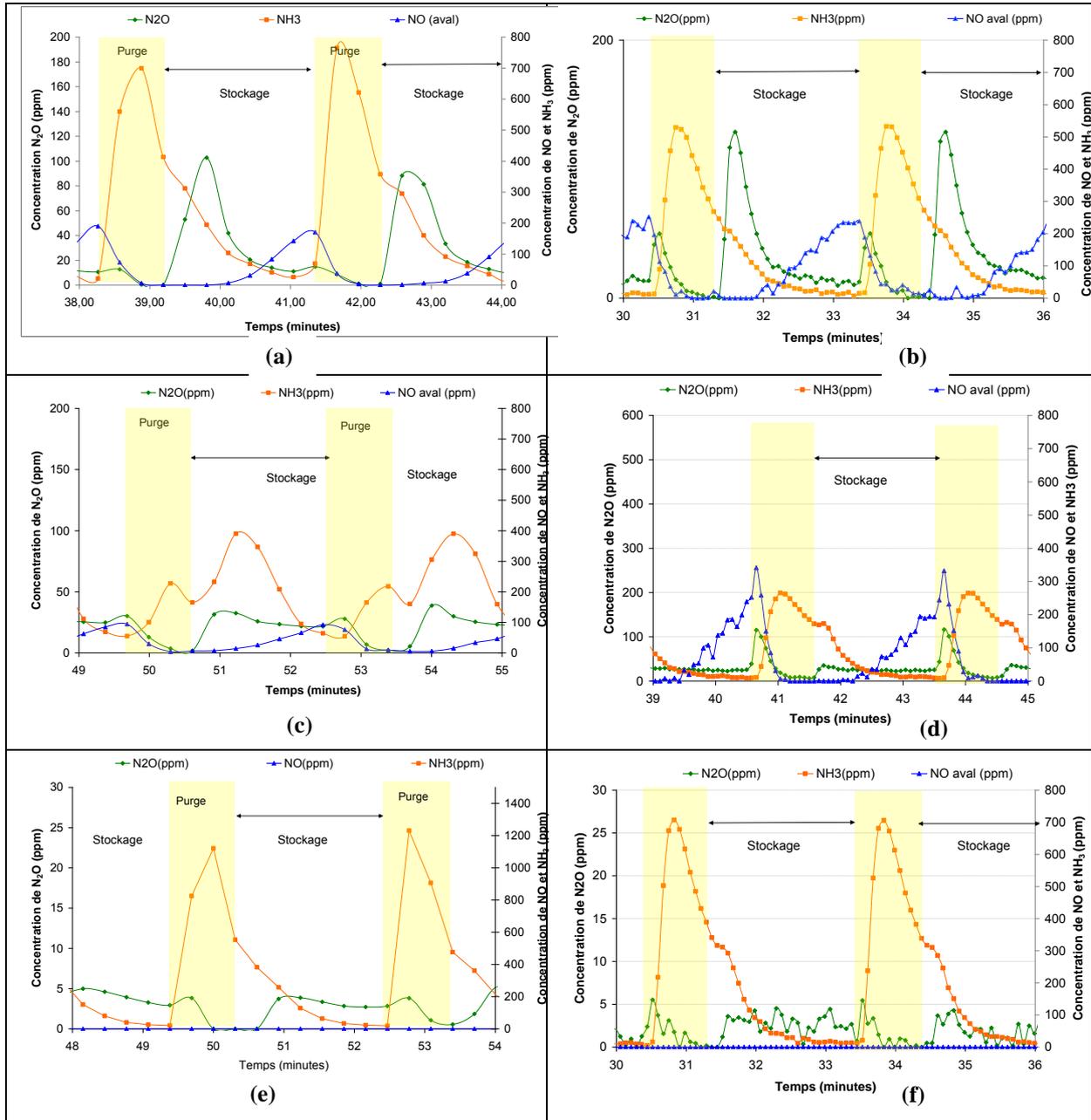
Tableau 10: Composition des flux pauvre et riche au cours des tests opérando

	NO (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	He (%)	Débit (ml/min)	Durée (secondes)
Composition du flux pauvre	500	5	-	-	94,95	15	120-500
Composition du flux riche	-	-	2-20%	-	80-92%	15	60-1

Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 10. Seuls NO et O<sub>2</sub> dilués dans l'hélium sont injectés dans la cellule réacteur pendant la phase de stockage. Dans cette première partie, seul l'hydrogène est utilisé comme réducteur au cours de la purge en régime riche. Le comportement des catalyseurs a été examiné au cours de deux types de cycles : longs et courts.

Les cycles longs correspondent à des durées de stockage de 500 secondes et des durées de purges variant entre 1 et 60 secondes. Ils sont mis en œuvre pour identifier l'ensemble des espèces nitrates et nitrites stockées à la surface du catalyseur pendant la phase pauvre. Les cycles courts simulent les conditions réelles du fonctionnement d'un piège à NO<sub>x</sub> sur véhicules. Ces durées sont très proches de celles sur banc moteur. Ces cycles courts correspondant à des durées de stockage de 120 secondes et des durées de purge variant entre 1 et 60 secondes. Il permet d'évaluer la capacité du piège à stocker et à déstocker les NO<sub>x</sub> en fonctionnement réel.

### 3.1.1. Impact de la durée de la purge sur la quantité de NO<sub>x</sub> stockés



*Figure 66: profil des différentes espèces en phase gaz présentes au cours du stockage et de la purge des deux NO<sub>x</sub>Trap : (a), (c), (e) : Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C, 250°C et 350°C, (b) (d) (f) Pt/ BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C, 250°C et 350°C*

La Figure 66 montre l'évolution de la composition de la phase gaz au cours du stockage et de la réduction des NO<sub>x</sub> sur Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après stabilisation de la surface

du catalyseur. Le cycle représenté correspond à une phase de stockage de 120 secondes, suivie d'une purge de 60 secondes en présence de 6% d'hydrogène.

A 150°C et 250°C, l'évolution des NO<sub>x</sub> est caractéristique d'un profil de stockage. En effet, aucune détection de NO<sub>x</sub> n'est observée après le basculement en milieu pauvre. Ceux-ci sont à nouveau observés après un délai variant entre 40 et 45 secondes selon la température correspondant à la saturation des sites de stockage.

A 350°C, aucune molécule de NO<sub>x</sub> n'apparaît pendant toute la durée de la phase de stockage, ce qui signifie que la totalité des NO<sub>x</sub> est stocké sur le catalyseur.

Il est important de noter que dans l'intervalle de température, NO<sub>2</sub> n'est pas détecté lorsque la purge est réalisée en présence d'hydrogène. Le comportement d'un piège à NO<sub>x</sub> au cours de la phase de stockage est couramment expliqué à partir de considération cinétique et thermodynamique.

D'après la littérature, nous savons qu'à basse température, à 150°C, la capacité de stockage est limitée par la cinétique lente d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> [2].

La vitesse d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est plus rapide à 250°C et 350°C, pourtant aucune molécule de NO<sub>2</sub> n'est détectée à ces deux températures. Deux hypothèses pourraient expliquer ce résultat : (i) NO<sub>2</sub> formé à partir de l'oxydation de NO est immédiatement stocké sous forme de nitrates, (ii) Les quantités de NO<sub>2</sub> émises sont trop faibles pour être correctement détectées par nos appareils de mesures.

Nous avons ensuite évalué la quantité de NO<sub>x</sub> stockés et l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap pendant 120 secondes. La quantité de NO<sub>x</sub> stockés a été déterminée en calculant la différence entre le niveau des NO<sub>x</sub> injectés (NO<sub>x</sub>) et le signal mesuré à la sortie de la cellule-réacteur.

Le Tableau 11 présente la quantité de NO<sub>x</sub> stockés pendant 120 secondes aux trois températures sur les deux catalyseurs en variant la durée de la purge.

Les deux catalyseurs présentent de bonnes propriétés de stockage aux trois températures avec entre 80% et 100% des NO<sub>x</sub> qui sont stockés après une purge complète du NO<sub>x</sub>Trap. Les deux catalyseurs présentent également de bonnes performances de stockage à 150°C en dépit d'une oxydation de NO en NO<sub>2</sub> lente. Ceci laisse supposer un piégeage de NO majoritairement sous la forme de nitrites.

*Tableau 11: quantité de NO<sub>x</sub> stockés pendant 120 secondes sur le Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la durée de purge réalisée en présence de 6% de H<sub>2</sub> à 150°C, 250°C et 350°C*

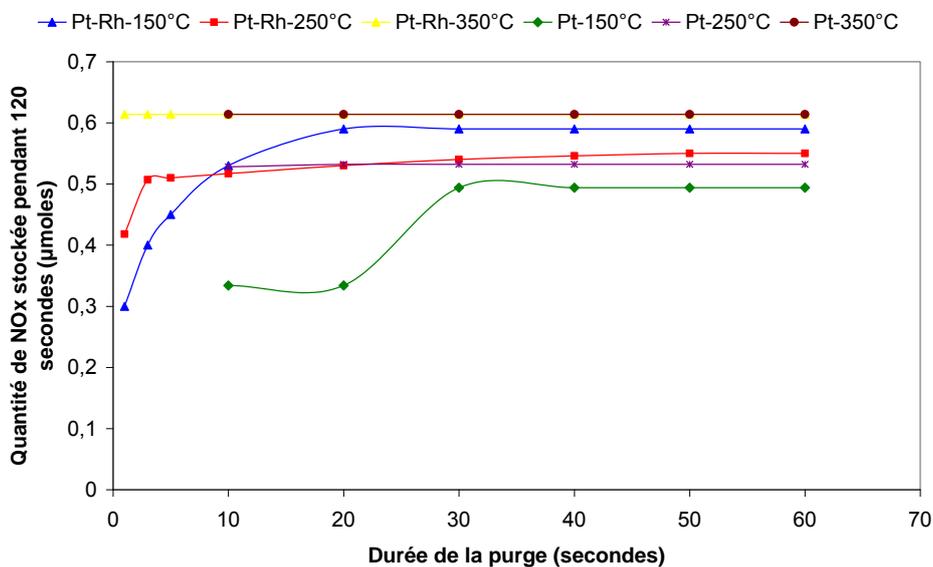
	Durée de la purge (secondes)	Quantité d'hydrogène en introduite au cours de la purge (μmoles)	Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pt-Rh-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			Quantité de NO <sub>x</sub> stockés (μmoles)	Efficacité de stockage (%)	Quantité de NO <sub>x</sub> stockés (μmoles)	Efficacité de stockage (%)
<b>150°C</b>	60	40,17	0,494	80,46%	0,59	96,09%
	50	33,48	0,494	80,46%	0,59	96,09%
	40	26,78	0,494	80,46%	0,59	96,09%
	30	20,08	0,494	80,46%	0,59	96,09%
	20	13,39	0,334	54,37%	0,59	96,09%
	10	6,69	0,334	54,37%	0,53	86,32%
	5	3,34	--	--	0,45	73,29%
	3	2,01	--	--	0,40	65,15%
	1	0,66	--	--	0,30	48,86%
<b>250°C</b>	60	40,17	0,532	86,60%	0,55	88,02%
	50	33,48	0,532	86,60%	0,55	87,95%
	40	26,78	0,532	86,60%	0,546	87,95%
	30	20,08	0,532	86,60%	0,540	87,95%
	20	13,39	0,532	86,60%	0,530	84,73%
	10	6,69	0,528	86,07%	0,517	81,82%
	5	3,34	--	--	0,510	80,06%
	3	2,01	--	--	0,507	64,12%
	1	0,66	--	--	0,418	61,53%
<b>350°C</b>	60	40,17	0,614	100%	0,614	100%
	50	33,48	0,614	100%	0,614	100%
	40	26,78	0,614	100%	0,614	100%
	30	20,08	0,614	100%	0,614	100%
	20	13,39	0,614	100%	0,614	100%
	10	6,69	0,614	100%	0,614	100%
	5	3,34	--	--	0,614	100%
	3	2,01	--	--	0,614	100%
	1	0,66	--	--	0,614	100%

Pour permettre une meilleure analyse du tableau, nous avons représenté sur la Figure 67, l'évolution de la quantité de NO<sub>x</sub> stockés pendant 120 secondes en fonction de la durée de la purge.

Une analyse approfondie montre des différences parfois importantes dues à la présence de rhodium. Pour des temps de purges supérieurs à 10 secondes, la présence de rhodium est sans conséquence sur l'efficacité de stockage au-delà de 250°C.

En revanche, il apparaît distinctement que l'ajout du rhodium contribue à améliorer notablement l'efficacité à basse température (150°C). Ce résultat était prévisible, le rhodium étant reconnu pour son aptitude à dissocier NO beaucoup plus rapidement que le platine. Par conséquent on peut s'attendre à une régénération plus complète du piège avec une efficacité maintenue pour des durées de purge raccourcies.

Toutefois, en diminuant progressivement la durée de la purge, la quantité d'hydrogène disponible n'est pas suffisante pour réduire complètement les NO<sub>x</sub> stockés. Ceci induit une perte d'efficacité en raison d'une régénération incomplète des sites de stockage. Ces NO<sub>x</sub> non réduits sont réabsorbés après le retour en conditions pauvres et ceci entraîne une perte de la capacité de stockage du piège.



**Figure 67:** évolution de la quantité de NO<sub>x</sub> stockés sur le Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt-Rh) et Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt) à 150°C, 250°C et 350°C en fonction de la durée de la purge

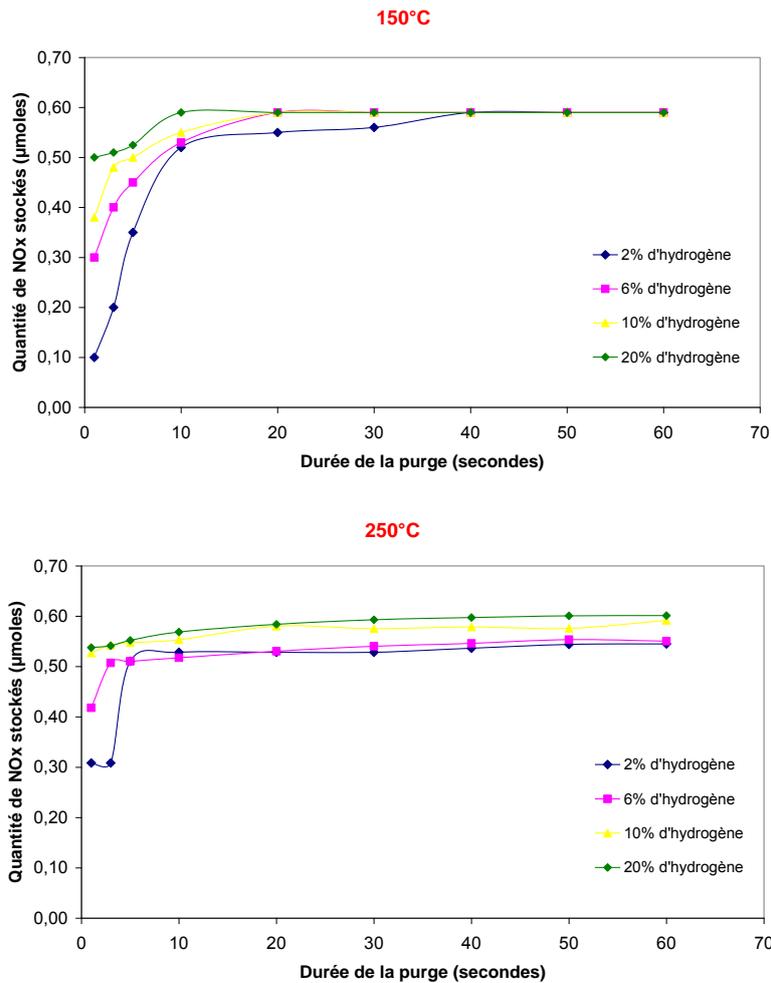
En conclusion, cette étude de la phase gaz au cours du stockage des NO<sub>x</sub> nous montre donc que :

- Pour les deux NO<sub>x</sub>Trap, la durée de la purge impacte de façon directe la quantité de NO<sub>x</sub> stockés. Comme l'a montré Burch et al [3], il existe une importante dépendance entre l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap et la qualité de la purge qui a précédé ce stockage : plus le NO<sub>x</sub>Trap est profondément régénérée et plus il aura de sites disponibles pour obtenir une bonne efficacité de stockage.
- Le NO<sub>x</sub>Trap contenant le rhodium stocke un peu plus efficacement les NO<sub>x</sub> que le catalyseur sans rhodium à 150°C. Le rhodium étant reconnu pour son aptitude à dissocier NO beaucoup plus rapidement que le Platine, on peut s'attendre à une régénération plus complète du piège Ce résultat est différent de celui obtenu au banc moteur mais n'ayant pas fait de caractérisation des catalyseurs, il est difficile d'y apporter plus d'explications.
- A 350°C, la totalité de NO<sub>x</sub> entrant pendant les 120 secondes de stockage est complètement stocké : l'efficacité du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap augmente donc avec la température de fonctionnement.
- Les deux catalyseurs NO<sub>x</sub>Trap stockent efficacement les NO<sub>x</sub> à 150°C, alors que la cinétique d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est très lente. La voie de stockage de NO<sub>x</sub> via la formation des nitrites semble être prédominante à basse température.

Nous apporterons plus de précisions par la suite par l'étude des espèces adsorbées.

### **3.1.2. Impact de la concentration en hydrogène sur la quantité de NO<sub>x</sub> stockés sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Cette étude a été réalisée uniquement sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le but est d'étudier l'impact de la concentration d'hydrogène sur la quantité de NO<sub>x</sub> stockés et sur l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap. Nous avons fait varier la concentration d'hydrogène entre 2% et 20% et dans chaque cas fait varier la durée de la purge entre 1 et 60 secondes.



**Figure 68:** Evolution de la quantité de  $\text{NO}_x$  stockées à  $150^\circ\text{C}$  et à  $250^\circ\text{C}$  en fonction de la durée de la purge avec des concentrations d'hydrogène variant entre 2 et 20% au cours de la purge

La concentration d'hydrogène pendant la purge a un impact important sur la régénéralité du piège et consécutivement sur la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés et l'efficacité instantanée de stockage des  $\text{NO}_x$  en régime cyclé.

Nous avons reporté dans la Figure 68, la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés à  $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ . On remarque l'effet bénéfique de la concentration en hydrogène notamment pour des durées de purge courtes. A  $250^\circ\text{C}$ , le piège est quasi-complètement régénéré pour des purges de 1 seconde contenant des teneurs en hydrogène supérieures à 10%.

A  $350^\circ\text{C}$ , la concentration d'hydrogène et la durée de la purge ont un faible impact sur la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés. Nous n'avons volontairement pas représenté sur l'évolution de la

quantité de NO<sub>x</sub> stockés en fonction de la concentration d'hydrogène à 350°C. En effet, avec une purge à 2% d'hydrogène, lorsque l'on diminue fortement la durée de la purge, la purge n'est pas totale, et l'on mesure une certaine quantité de NO<sub>2</sub> difficilement quantifiable à cause des superpositions avec le spectre de H<sub>2</sub>O.

Cette étude nous montre également que la concentration d'hydrogène et la durée de la purge influence de façon importante l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap.

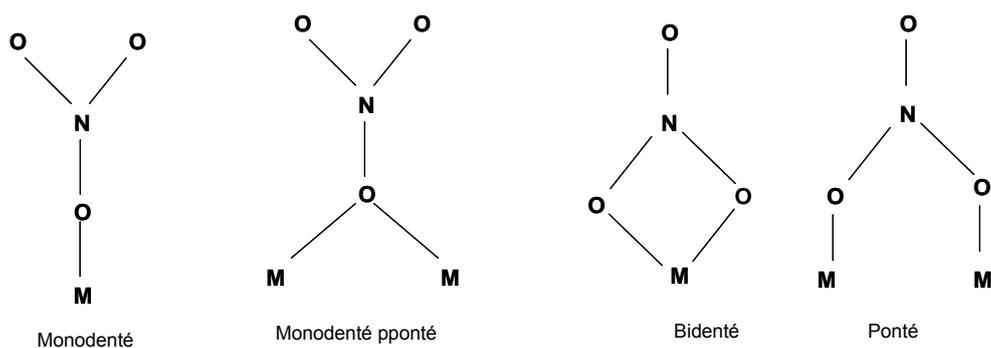
### **3.1.3. Etude et identification des espèces adsorbées en présence de NO+O<sub>2</sub> sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour cette étude, nous avons identifié les espèces adsorbées à la surface du catalyseur pendant les 120 secondes de stockage. Puis, nous avons effectué des cycles longs c'est-à-dire des stockages de 500 secondes pour permettre l'identification de toutes les espèces apparaissant au cours de cette phase et leur évolution au cours du temps. Cette identification des spectres a été faite essentiellement sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, les expériences similaires reproduites sur le Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne montrent pas de changements importants sur la nature des espèces adsorbées et leur distribution. Ceci suggère le faible impact du rhodium lors de la phase de stockage son action intervenant majoritairement lors du cycle de régénération.

#### **3.1.3.1. Présentation des espèces adsorbées**

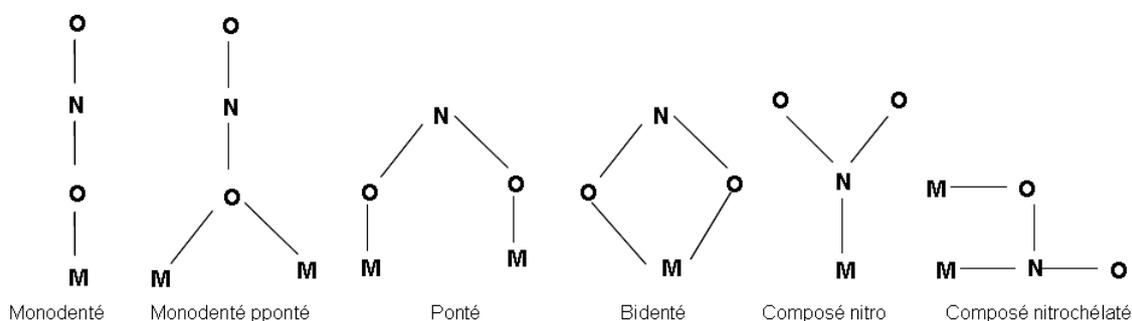
L'adsorption de NO+O<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> entraîne l'apparition de différentes espèces nitrates et nitrites sur alumine et sur baryum.

Les nitrates sont caractérisés par une vibration dégénérée, correspondant à l'élongation symétrique ( $\nu_{as}$ ) à 1380 cm<sup>-1</sup> quand ils sont isolés, typiques des nitrates ioniques. Celle-ci se dédouble en deux bandes de plus en plus distantes, lorsque le nitrate perd sa symétrie en se coordonnant à une surface [4]. Une seconde vibration est attendue vers 1050 cm<sup>-1</sup> : elle est inactive en IR quand le nitrate est libre, par contre elle devient visible lorsque la molécule est adsorbée en surface. Lorsque les ions nitrates sont chimisorbés, en fonction de leur arrangement ionique local et des défauts éventuellement présents à la surface, nous aurons des nitrates: monodentés, bidentés, chélatés ou pontés. L'ordre de stabilité thermique est le suivant : monodentés ~polydentés < bidentés < pontés (Figure 69).



**Figure 69:** Schéma des différentes espèces nitrates [4]

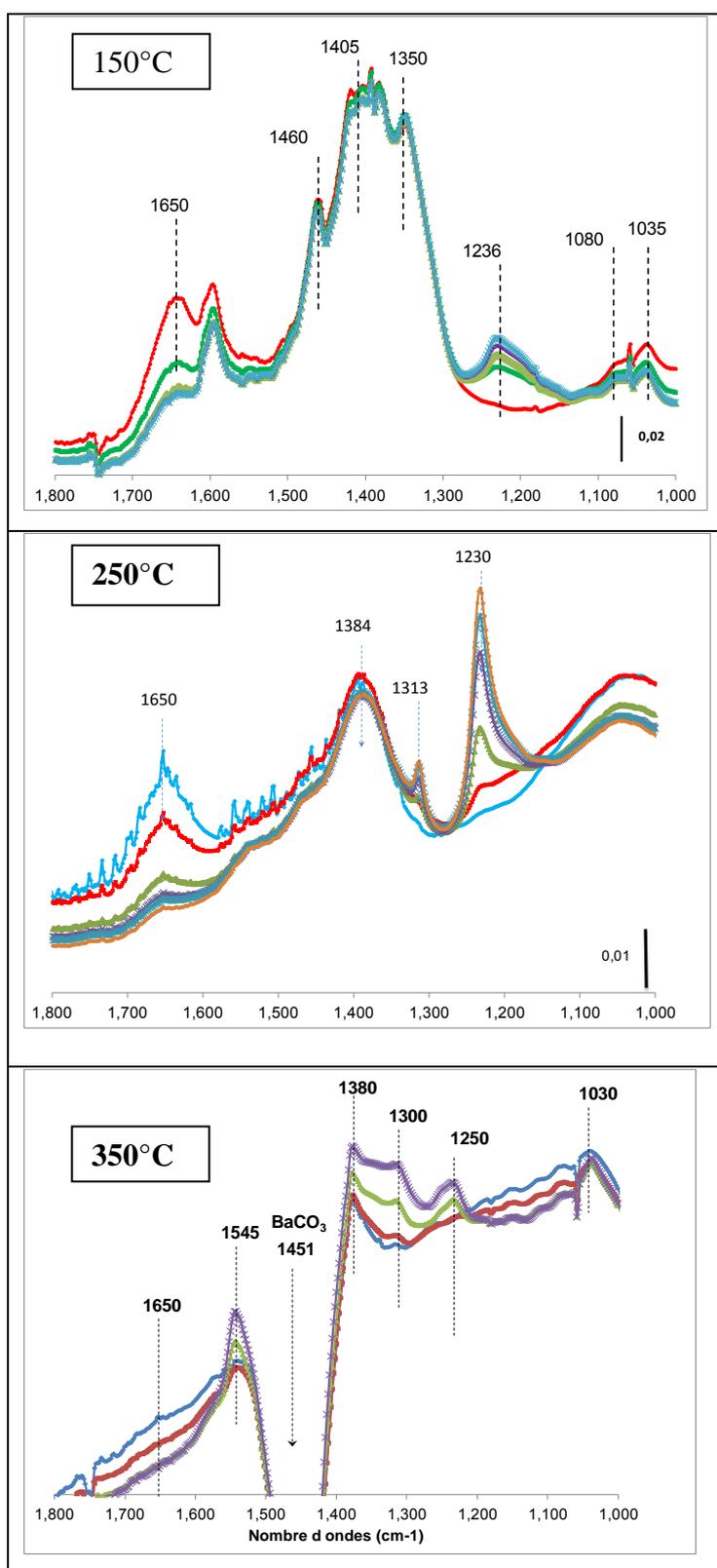
Les nitrites sont quant à eux caractérisés par une bande à  $1330\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) de faible intensité et par une bande large intense ( $\nu_3$ ) vers  $1260\text{ cm}^{-1}$  [5]. Cependant la coordination d'un anion nitrite sur un ou plusieurs cations métalliques peut entraîner des changements assez importants sur le spectre IR. Les nitrites peuvent être liés sur la surface soit par leur atome d'oxygène, soit par leur atome d'azote pour ainsi former des composés appelés nitro (Figure 70)



**Figure 70:** Schéma des différentes espèces nitrites [5]

### 3.1.3.2. Mise en évidence des espèces adsorbées en fonction de la température au cours de cycles courts sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous allons, tout d'abord, étudier les sites de stockage des NO<sub>x</sub> en présence de NO + O<sub>2</sub> en fonction de la température. Les spectres soustraits, présentés sur la Figure 71, nous permettent donc de visualiser clairement les espèces présentes à 150°C, 250°C et 350°C au cours d'un stockage d'une durée de 120 secondes.



**Figure 71:** Suivi par IR de l'évolution des espèces adsorbées au cours du stockage des  $\text{NO}_x$  sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aux trois températures: 150°C, 250°C et 300 °C (durée de stockage=120 secondes)

Tous les spectres représentés ici ont été pris après une purge complète du NO<sub>x</sub>Trap, ce qui suppose que la surface en début de stockage est complètement régénérée.

Nous pouvons remarquer que les sites de stockage sont généralement identiques mais les bandes ont des intensités et des largeurs différentes selon la température. L'allure du spectre à 350°C présente une certaine singularité comparée aux autres températures. En effet, celui est marqué par la présence d'un large pic négatif à 1451 cm<sup>-1</sup>.

En fait les espèces étant très réactives à 350°C, la quantité de carbonates présents à 350°C est inférieure à celle après activation du catalyseur. Le spectre présenté ici ayant été soustrait du spectre d'activation, cela entraîne donc par une large bande négative.

En début de stockage, l'eau est présente en phase adsorbée : il s'agit de la bande à 1650 cm<sup>-1</sup> caractéristique de déformation H-O-H [4]. Celle-ci diminue progressivement pendant toute la durée de la phase de stockage. L'eau adsorbée est beaucoup plus présente à basse température et l'intensité de cette bande diminue lorsque la température augmente. A 350°C, cette bande est quasiment absente car les espèces sont plus réactives à cette température et les adsorptions sont beaucoup plus faibles.

Les spectres à 150°C et 250°C présentent de nombreuses similitudes. En effet, dès le début de la purge, on note l'apparition au cours du stockage d'une large bande centrée à 1230 cm<sup>-1</sup>. Cette bande augmente jusqu'à la fin du stockage à 150°C et 250°C mais est absente à 350°C. Il s'agit des nitrites pontés bidentés sur alumine et baryum [4]. D'autres nitrites sont également présents essentiellement à 150°C sont également visibles sur le spectre à 150°C. Ce sont les bandes à 1349 cm<sup>-1</sup> et caractérisant les nitrites ioniques sur Alumine.

Des nitrites ioniques ou hypo-nitrites sur baryum (1313 cm<sup>-1</sup>) sont présents à 250°C mais ne sont pas visibles sur le spectre à 150°C.

Cette identification nous indique que l'alumine représente un site de stockage important à basse température.

A 350°C, la totalité de ces espèces disparaissent complètement et les nitrates absents au cours des 120 secondes de stockage à 150°C et 250°C font leur apparition.

D'ailleurs, selon la littérature, les nitrites sont des espèces intermédiaires de la formation des nitrates [6]. Deux raisons pourraient expliquer l'absence de nitrites à 350°C :

- l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est suffisamment amorcée, il n'y a pas d'adsorption de NO conduisant à la formation de nitrites,
- les nitrites formés sont directement oxydés en nitrates à cette température car très réactifs à cette température.

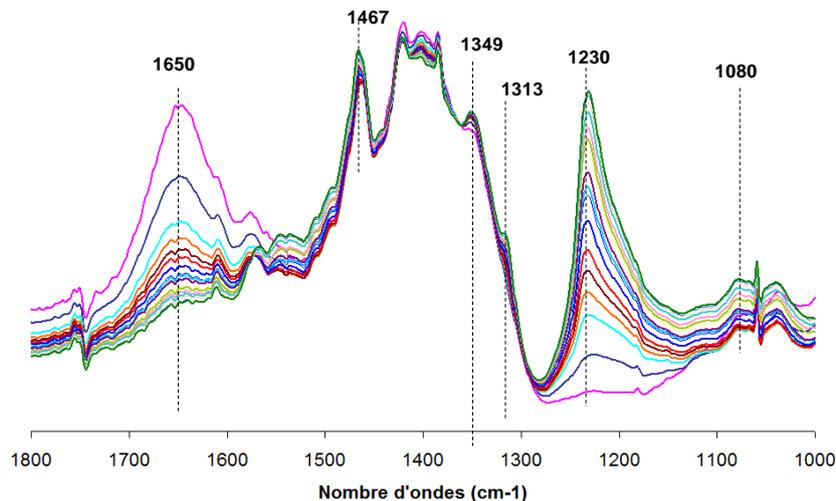
Ces nitrates ont été identifiés [7] après adsorption de  $\text{NO}+\text{O}_2$  comme suit :

- des nitrates bidentés sur alumine ( $1606,1250$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$ ),
- des nitrates bidentés à l'interface baryum/alumine ( $1585, 1300$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$ )
- des nitrates bidentés sur baryum ( $1545, 1303$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$ )
- des nitrates monodentés sur alumine ( $1526$  et  $1311\text{ cm}^{-1}$ )
- des nitrates monodentés sur baryum ( $1452$  et  $1325\text{ cm}^{-1}$ )

Les bandes citées ci-dessus ne sont pas toutes visibles sur le spectre à cause de la superposition importante des bandes.

### 3.1.3.3. Impact de la durée du stockage sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées

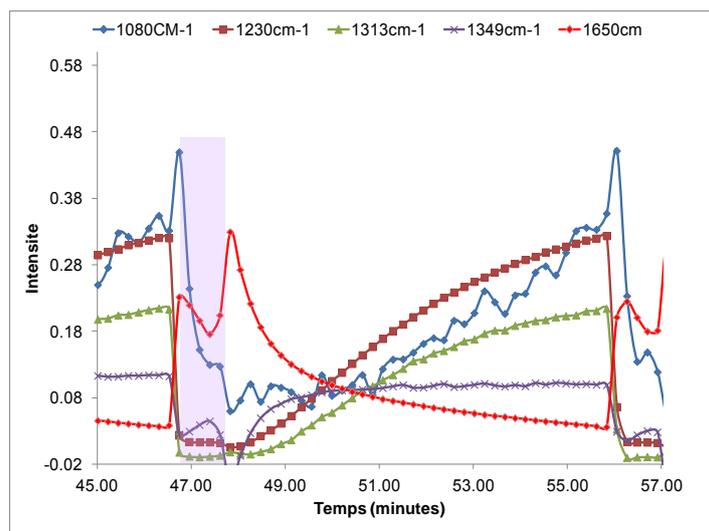
Afin de mettre en évidence le processus de stockage au cours du temps, nous avons représenté sur les Figure 72, Figure 74 et Figure 76 l'évolution isotherme à respectivement  $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  des bandes situées entre  $1800$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , avec un spectre pris toutes les trente secondes environ au cours d'un stockage de 500 secondes. Le but est d'étudier l'évolution des différentes espèces au cours du temps jusqu' à la quasi saturation du  $\text{NO}_x\text{Trap}$  et surtout d'étudier leur stabilité au cours du temps.



**Figure 72:** Suivi par infrarouge de l'évolution des espèces adsorbées à  $150^\circ\text{C}$  sur le catalyseur  $\text{Pt-Rh/BaO/Al}_2\text{O}_3$  pendant une phase de stockage de 500 secondes (un spectre toute les 30 secondes environ)

Comme nous avons montré précédemment, à 150°C, les NO<sub>x</sub> sont essentiellement stockés sous formes de nitrites. Lorsque la durée de stockage est prolongée à cette température, certaines espèces absentes au cours du stockage courts font leur apparition. Ce sont :

- les nitrites ioniques sur alumine (1313 cm<sup>-1</sup>),
- les nitrites linéaires sur Alumine (1467 cm<sup>-1</sup> ; 1080 cm<sup>-1</sup>),
- les nitrites linéaires sur baryum (1434 cm<sup>-1</sup>).



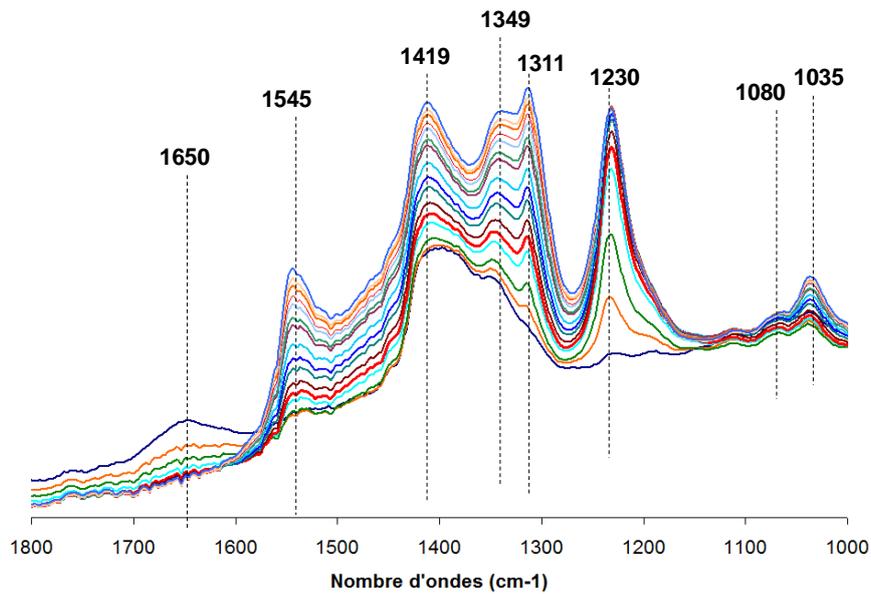
**Figure 73:** Evolution de l'intensité des bandes caractérisant les différentes espèces adsorbées sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C pendant une phase de stockage de 500 secondes

La plupart de ces bandes augmentent de façon linéaire pendant toute la durée de la phase de stockage tandis que la bande à 1349 cm<sup>-1</sup> augmente fortement en début de stockage et atteint rapidement la saturation au bout de quelques secondes. On pourrait supposer que les nitrites ioniques sur Alumine (1349 cm<sup>-1</sup>) sont formés dès les premières secondes de la phase de stockage et vont progressivement migrer sur le baryum.

A 250°C, on note l'apparition d'une large bande autour de 1419 cm<sup>-1</sup>. Cet ensemble de bande correspond à des nitrites monodentés sur baryum (1419 et 1307 cm<sup>-1</sup>) et des nitrites linéaires sur baryum (1434 cm<sup>-1</sup>). De même, la stabilité des nitrites est également modifiée lorsque l'on augmente la durée du stockage des NO<sub>x</sub>. Ces espèces stables à 150°C deviennent plus réactives.

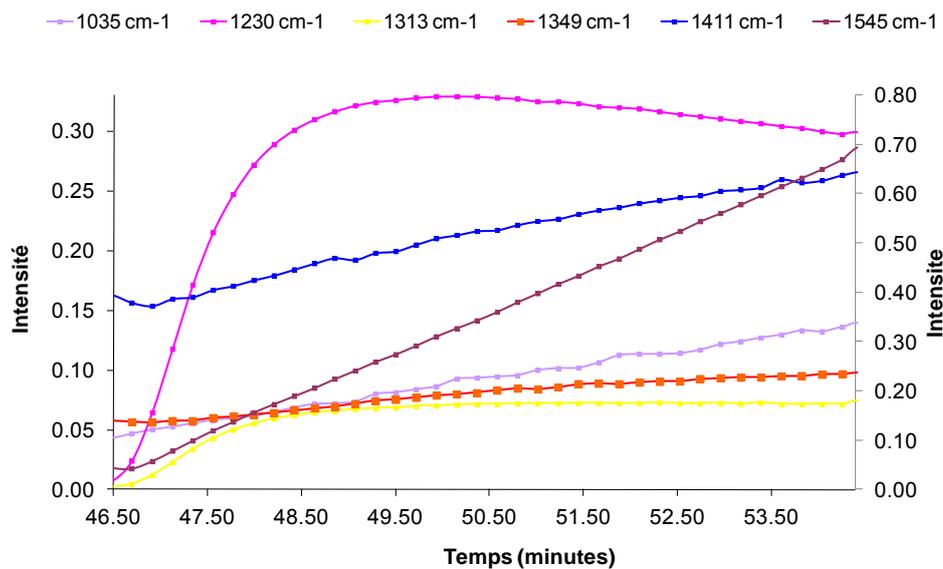
De plus, lorsqu'on augmente la durée de stockage, les nitrates et les nitrites cohabitent à la surface du matériau. Les nitrates absents à cette même température pendant la durée de stockage de 120 secondes font leur apparition vers 150 secondes de stockage. Ce sont

essentiellement des nitrates bidentés sur baryum (1545, 1303 et 1035  $\text{cm}^{-1}$ ) et des nitrates monodentés sur alumine (1526 et 1311  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure 74:** *Suivi par infrarouge de l'évolution des espèces adsorbées à 250°C sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant une phase de stockage de 500 s (un spectre toute les trente secondes)*

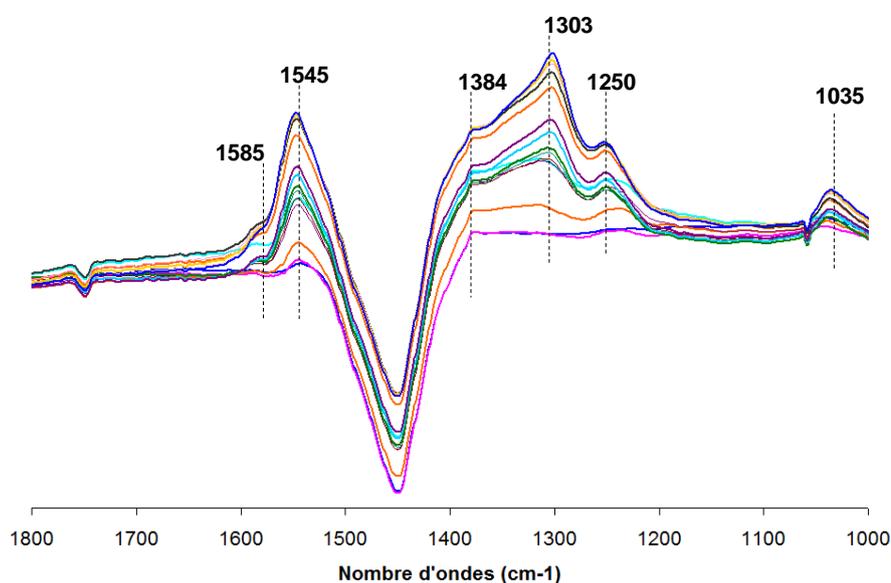
Afin de mieux comprendre l'apparition des nitrates lorsque la durée de stockage augmente, nous avons représenté sur la Figure 75 est représentée l'évolution des intensités des bandes à 250°C pendant les 500 secondes de stockage.



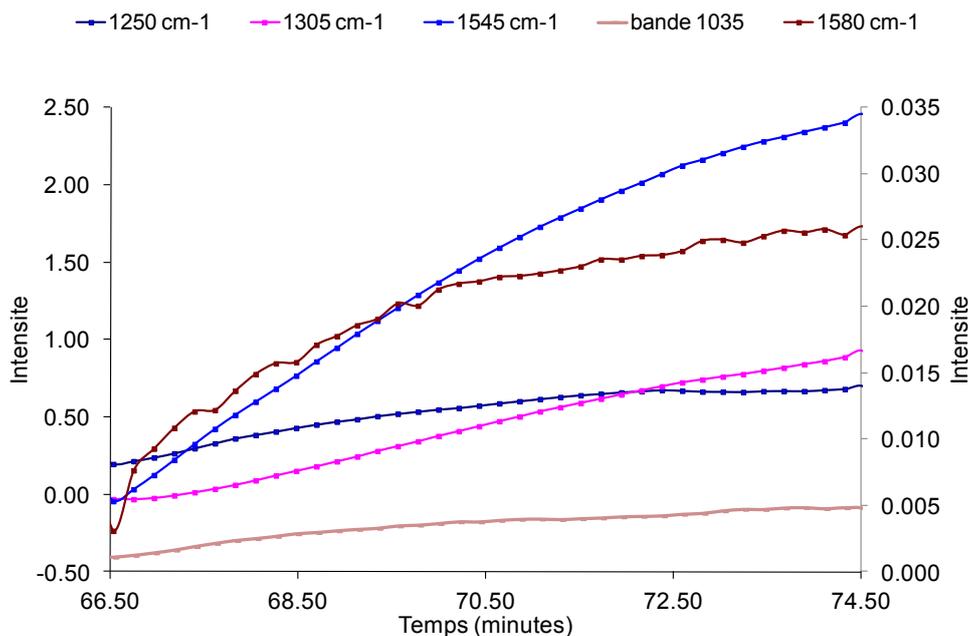
**Figure 75:** *Evolution de l'intensité des bandes caractérisant les différentes espèces adsorbées sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C pendant une phase de stockage de 500 s*

On observe qu'au bout de 150 secondes de stockage l'intensité des bandes à  $1230\text{ cm}^{-1}$  diminue progressivement. En parallèle, celles à  $1542\text{ cm}^{-1}$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  augmente fortement de façon linéaire à la surface du catalyseur. Ceci nous montre que la durée de stockage impacte également la nature des espèces présente à la surface du catalyseur : les nitrites sont les premières espèces à être formés mais sont transformés en nitrates à mesure que la durée de stockage est prolongée. Un délai est nécessaire avant que ces espèces réagissent à  $250^\circ\text{C}$ .

A  $350^\circ\text{C}$ , les  $\text{NO}_x$  sont stockés uniquement sous la forme de nitrates. Le catalyseur ne semble pas atteindre la saturation après 500 secondes de stockage. La Figure 77 montre que la majorité des nitrates augmente fortement durant tout le stockage des  $\text{NO}_x$ .



**Figure 76:** Suivi par infrarouge de l'évolution des espèces adsorbées à  $350^\circ\text{C}$  sur le catalyseur  $\text{Pt-Rh/BaO/Al}_2\text{O}_3$  pendant une phase de stockage de 500 s (un spectre toute les trente secondes)

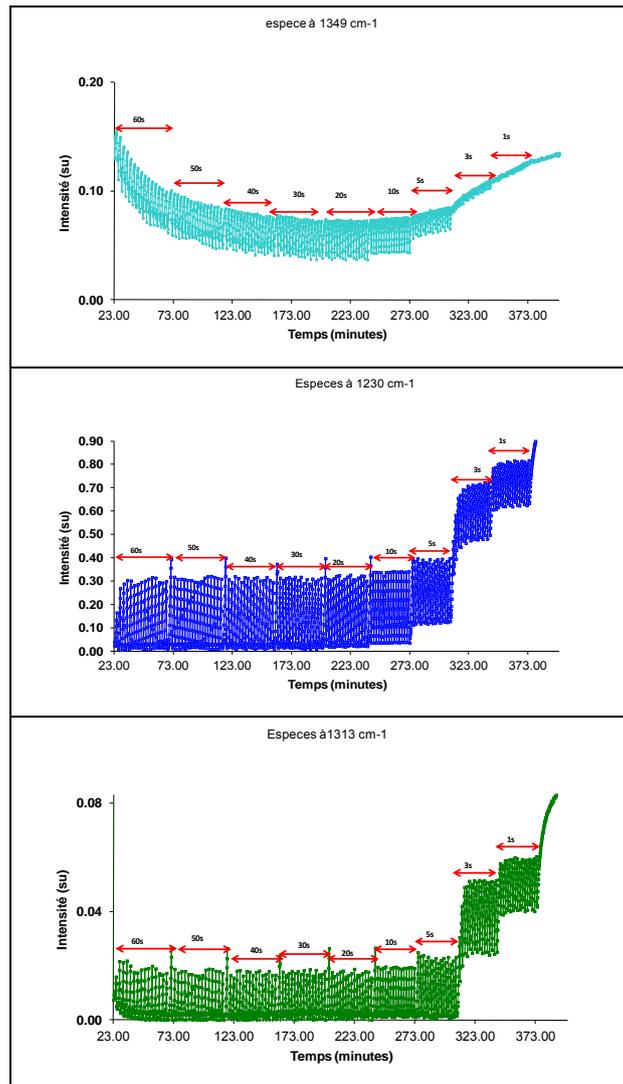


**Figure 77:** Evolution de l'intensité des bandes caractérisant les différentes espèces adsorbées sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C pendant une phase de stockage de 500 s

### 3.1.3.4. Impact de la durée de purge sur la nature et la stabilité des espèces adsorbées

L'analyse de la phase gaz nous a montré qu'il existait une dépendance entre l'efficacité de la purge et la quantité de NO<sub>x</sub> stockés au cours de la phase de stockage qui suit. L'efficacité de stockage du piège diminuait lorsque la durée de la purge est fortement réduite.

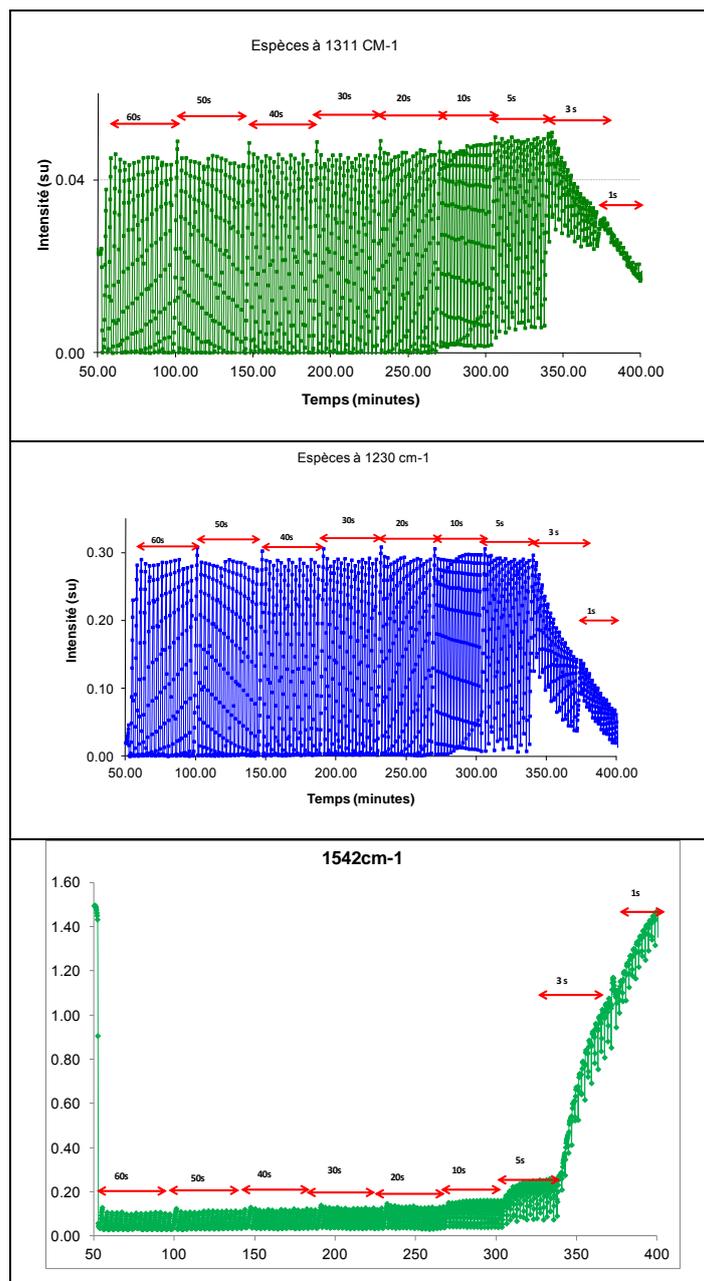
Nous nous sommes intéressés ici à l'évolution des espèces adsorbées sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lorsqu'on fait varier la durée de la purge. Les figures 76-78 montrent l'évolution de certaines bandes IR présentes sur les spectres du catalyseur à 150°C, 250°C et 350°C respectivement. Les spectres ont été enregistrés lors de purges variant entre 1 et 60 secondes en présence de 2% de H<sub>2</sub> et de phases de stockage réalisées en présence de 500 ppm de NO et 5% de dioxygène dans l'hélium.



**Figure 78:** Evolution de l'intensité des bandes à 1349 cm-1, 1313 cm-1 et 1230 cm-1 en fonction de la durée de la purge sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C

L'analyse des Figure 78-79 montre que l'évolution des différentes espèces en fonction de la durée de la purge est fortement dépendante de la température du NO<sub>x</sub>Trap.

Pour les trois températures étudiées, lorsque la durée de purge est suffisamment longue (20 à 60s), l'intensité de la majorité des bandes revient à leur valeur initiale après la purge. Les espèces NO<sub>x</sub> adsorbées sont complètement réduites correspondant à une régénération complète du NO<sub>x</sub>Trap.



**Figure 79:** Evolution de l'intensité des bandes à 1542 cm-1, 1313 cm-1 et 1230 cm-1 en fonction de la durée de la purge sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C

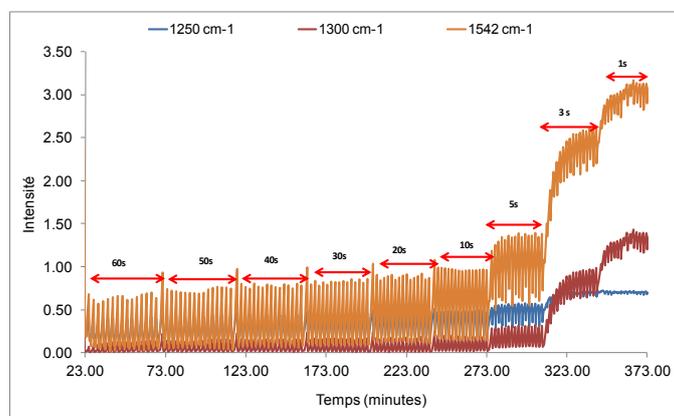
A contrario lorsqu'on diminue fortement la durée de la purge (5,3 et 1s), l'évolution des espèces dépend de la température.

A 150°C, l'augmentation du niveau de l'intensité traduit l'accumulation de l'ensemble des espèces lorsque la durée de la purge est courte. Après la purge, les intensités des bandes à 1349 cm-1, 1313 cm-1 et 1230 cm-1 ne reviennent pas à leurs valeurs minimales. La quantité d'hydrogène disponible n'est dans ces conditions pas suffisante pour réduire complètement

les nitrites stockés au cours de la phase de stockage précédente. Les nitrites s'accumulent à la surface du catalyseur.

A 250°C, la tendance est différente et dépend de la nature des espèces adsorbées. Pour les durées de purges courtes, la quantité d'hydrogène adsorbé ( $H_{ads}$ ) à la surface du catalyseur diminue et le taux de recouvrement en oxygène adsorbé ( $O_{ads}$ ) augmente. Dans ces conditions, les nitrites bidentés pontés sur alumine et baryum ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) et les nitrites ioniques ( $1313\text{ cm}^{-1}$ ) ne s'accumulent pas comme à 150°C mais deviennent réactifs et leurs intensités diminuent fortement à mesure que la durée de la purge diminue. Cette diminution des nitrites en surface s'accompagne d'une augmentation des bandes à  $1542\text{ cm}^{-1}$  et à  $1035\text{ cm}^{-1}$  : lorsque le piège n'est pas complètement régénéré à 250°C les nitrites bidentés pontés sur alumine et baryum et les nitrites ioniques sur baryum s'oxydent progressivement en nitrates monodentés sur baryum et alumine.

L'évolution des espèces est la même à 350°C qu'à 150°C. Lorsque la durée de purge est fortement réduite, les espèces adsorbées ne sont pas totalement régénérées et les nitrates s'accumulent à la surface du catalyseur.



**Figure 80:** Evolution de l'intensité des bandes à  $1542\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée de la purge sur le catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C

Dans la partie suivante, nous allons étudier la réduction des NO<sub>x</sub> au cours de la purge. Nous nous focaliserons particulièrement sur la formation de NH<sub>3</sub>. Nous analyserons également l'évolution des différentes espèces adsorbées pendant la purge pour comprendre comment sont réduits les différentes espèces et étudier leur stabilité en présence d'hydrogène.

## **3.2. Etude de la réduction des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrogène et de la formation de l'ammoniac au cours de la purge**

### **3.2.1. Evolution des produits au cours de la purge : impact de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène**

Dans cette partie, nous avons voulu étudier l'impact de la durée de la purge sur la réduction des NO<sub>x</sub> sur un catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La concentration de H<sub>2</sub> au cours des essais présentés ici est égale à 2% et la durée de la purge varie entre 1 et 60 secondes.

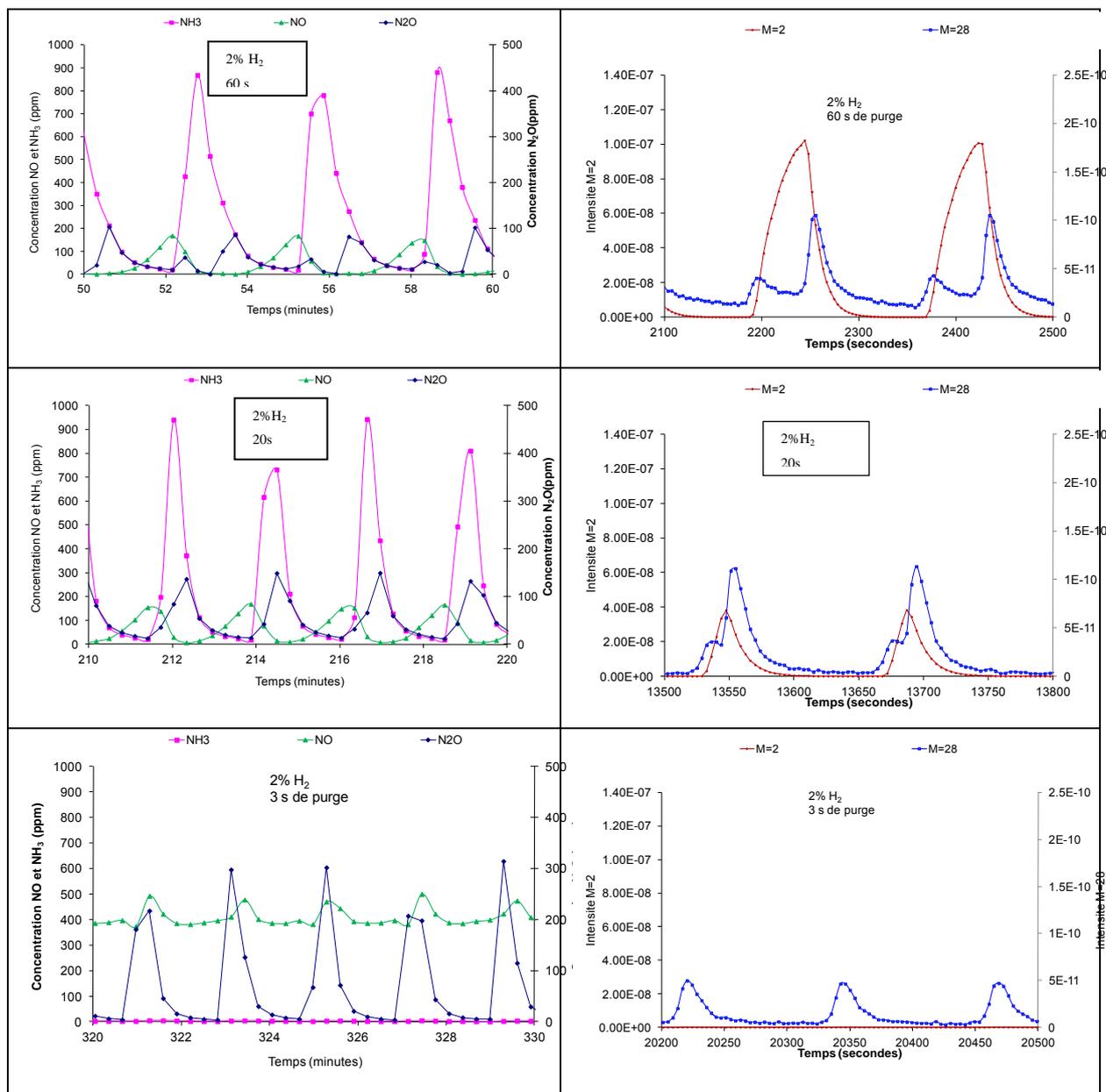
Les cycles représentés sur les figures 79 à 81 correspondent à une durée de stockage de 120 secondes et à des durées de purge de 60, 20 et 3 secondes. La température du catalyseur est respectivement de 150°C, 250°C et 350°C.

Le stockage des NO<sub>x</sub> est visualisé à 150°C et 250 °C par la présence de NO en phase gaz. Cependant comme cela a été précédemment montré en début de stockage, ni NO ni NO<sub>2</sub> n'apparaissent immédiatement après le basculement.

Après un délai de quelques secondes NO est détecté en phase gaz. Ce délai diminue lorsque la durée de la purge diminue en accord avec une régénération incomplète du piège à NO<sub>x</sub>. Après une purge de 3 secondes, par exemple, NO est immédiatement observé après le retour en condition pauvre.

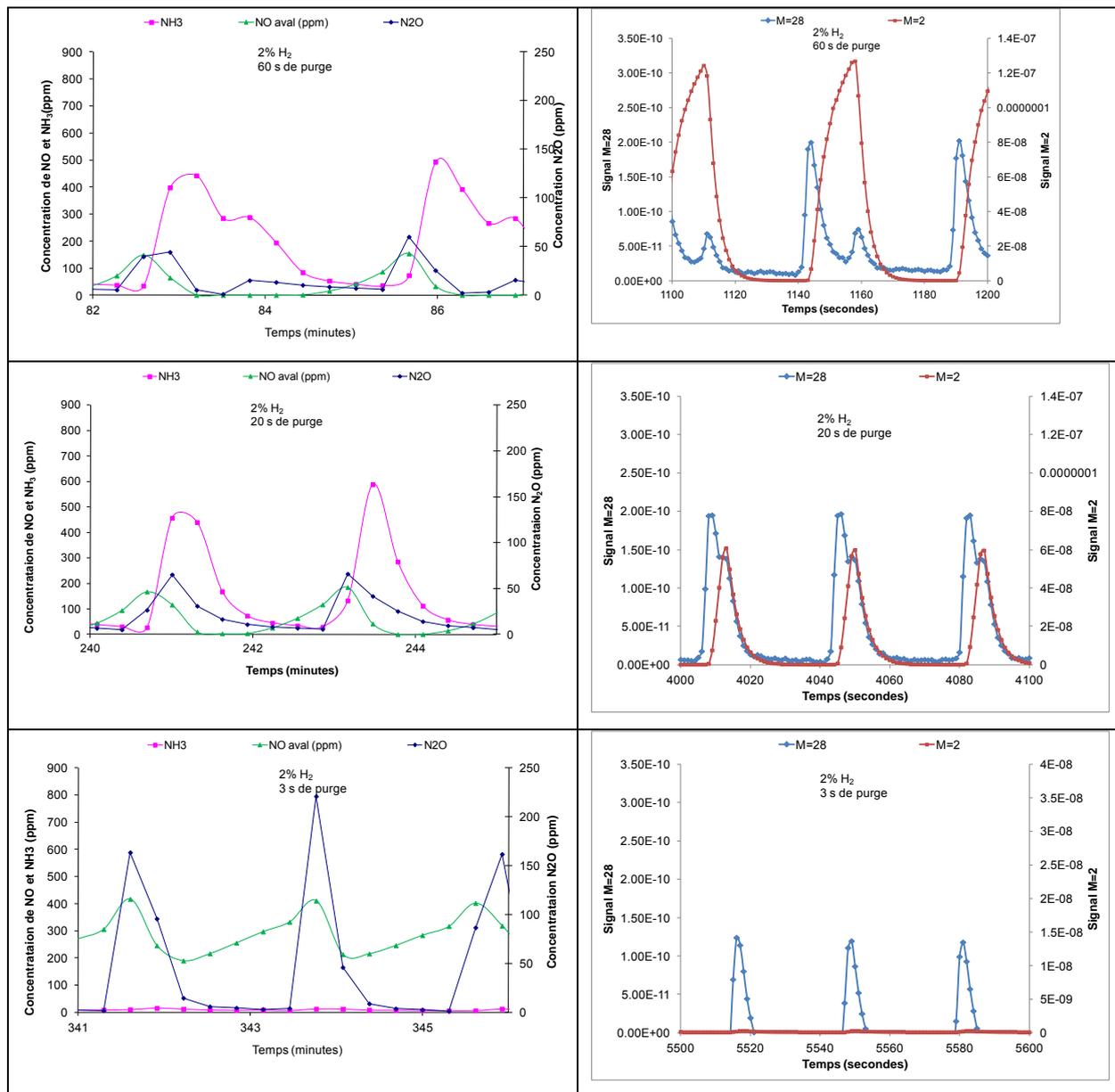
Le passage à une atmosphère riche génère immédiatement une réduction des NO<sub>x</sub> stockés en NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O. N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sont également formés au cours de la purge mais leur quantification s'est avérée très complexe. Nous avons donc reporté l'évolution des intensités des signaux à différentes valeurs m/z caractéristiques de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Les Figure 81, Figure 82, Figure 83 montrent également que l'hydrogène apparaît avec un délai, après la formation de N<sub>2</sub> nous indiquant que le réducteur est complètement consommé au cours des premières secondes de la purge. Il réagit vraisemblablement avec les NO<sub>x</sub> stockés et/ou l'oxygène adsorbé sur les métaux nobles libérant de cette façon des sites libre pour la dissociation de NO<sub>ads</sub> pour former ultérieurement N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et de l'eau.



**Figure 81:** Evolution des produits au cours des cycles à 150°C sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

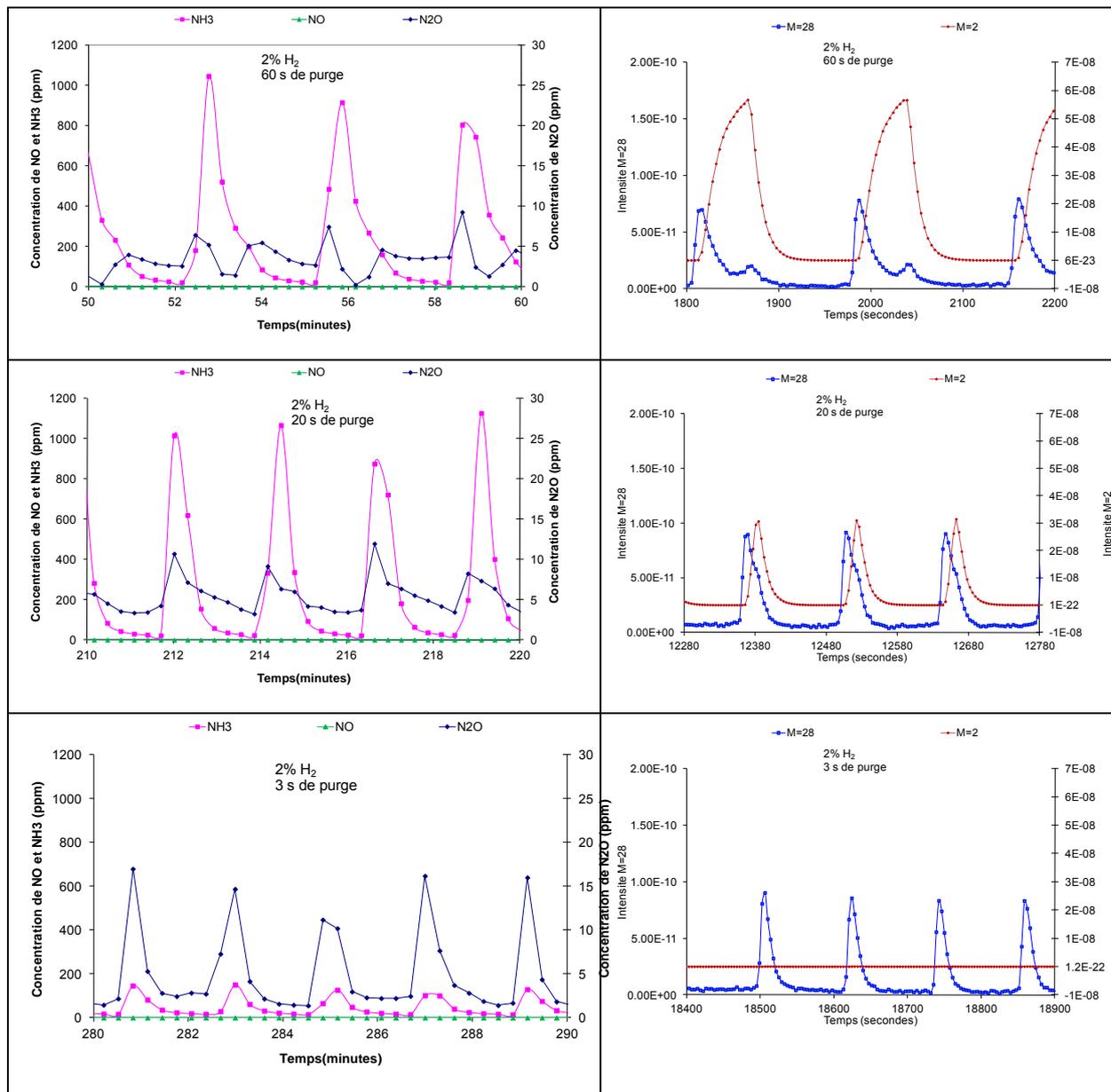
On observe également deux domaines de formation des produits de réduction des NO<sub>x</sub> lorsque la quantité de réducteurs apportés pendant la purge est importante (60 secondes de purge) : le premier pic est en général corrélé à au basculement pauvre/riche et le second pic correspond au retour en condition pauvre. Ce double pic évolue au fur et à mesure que la durée de la purge vers la formation d'un seul signal ( cf Figure 81, Figure 82, Figure 83).



**Figure 82:** Evolution des produits au cours des cycles à 250°C sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Notons la quantité importante de NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub> est formée pendant la purge. Quant à N<sub>2</sub>O, la plus grande contribution est observée lors du retour vers la phase de stockage.

Une évolution similaire des produits avait été observée au banc moteur. Deux hypothèses avaient été émises pour l'expliquer : la première hypothèse proposée par Breen et al. [8] impliquait des mécanismes réactionnels intervenant aux interfaces pauvre-riche et riche-pauvre. La seconde hypothèse pourrait être liée au retour rapide des gaz d'échappement à la fin de la purge, provoquant ainsi une émission brutale de l'ammoniac résiduel localisé dans le canning du NO<sub>x</sub>Trap.



**Figure 83:** Evolution des produits au cours des cycles à 350°C sur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans nos conditions de tests en laboratoire, les débits des deux phases sont les mêmes. L'hypothèse d'un processus aux interfaces pauvre/riche et riche/pauvre est donc la seule explication possible cette évolution en double pic de l'ensemble des produits formés au cours de la purge lorsque celle-ci est réalisée en excès de réducteurs.

- le premier se produirait à l'interface Pauvre/riche c'est-à-dire au moment du basculement en condition riche : l'hydrogène présent réagit avec les NO<sub>x</sub> stockés au cours de la phase de stockage précédente. L'hydrogène étant en excès au cours de la purge, il n'est pas totalement consommé pendant la purge. Le taux de couverture en N<sub>ads</sub> et O\* est faible tandis que celui en H\* est élevée.

- Le second se produit après le retour en condition pauvre. La surface du catalyseur étant tapissée d'atomes d'hydrogène adsorbé H\*, ceux-ci réagissent avec les NO<sub>x</sub> et l'oxygène entrant pendant les premières secondes de retour et il se forme le second pic des différents produits. Dans notre cas, ceci pourrait expliquer le délai d'apparition de NO en début de stockage lorsque la purge est longue.

Dans ce processus, la formation de NH<sub>3</sub> serait favorisée au moment de la purge c'est-à-dire lorsque la quantité d'hydrogène est importante et celle de N<sub>2</sub>O après le retour en condition pauvre lorsque le milieu est un peu plus oxydant.

N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont formés en différentes proportions dépendant de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène. La Figure 84 présente l'évolution des fractions molaires d'ammoniac et de N<sub>2</sub>O par rapport aux NO<sub>x</sub> stockés en fonction de la durée de la purge à différentes températures. Celles-ci ont été calculées à partir des relations suivantes :

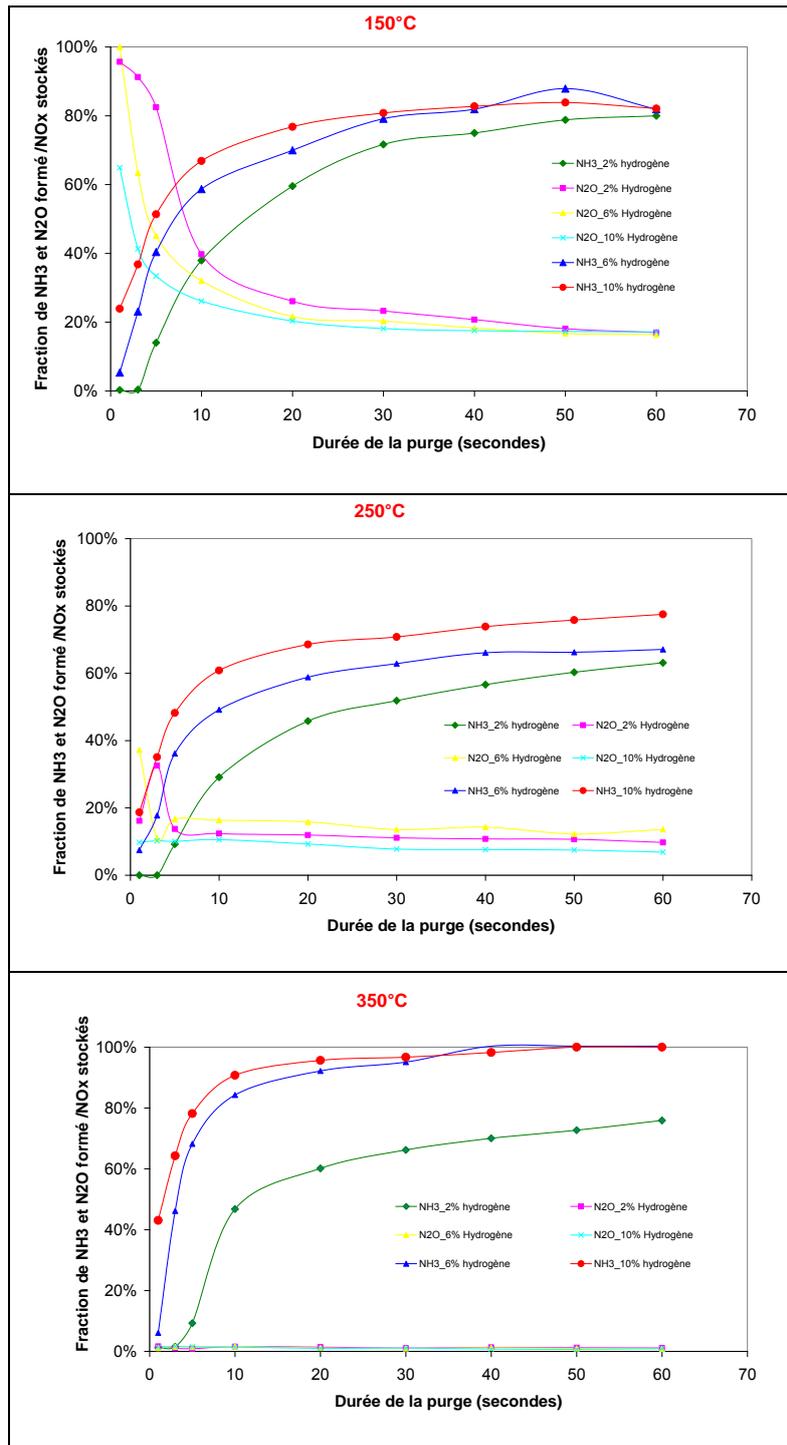
$$\% NH_3 = 100 * \frac{[NH_3]}{[NOx_{stockés}]} ;$$

$$\% N_2O = 100 * 2 * \frac{[N_2O]}{[NOx_{stockés}]} ;$$

L'examen de la Figure 84 montre clairement que la formation d'ammoniac croît au dépend de celle de N<sub>2</sub>O. Cette tendance est accentuée lors d'une élévation de température et pour des concentrations en hydrogène croissantes. La formation de N<sub>2</sub>O intervient de façon prépondérante lorsqu'on est en défaut d'hydrogène pour de faibles durées de purge c'est-à-dire lorsque la régénération du système n'est pas complète. Dans ce cas, l'approvisionnement en hydrogène susceptible de réagir avec l'oxygène adsorbé à la surface des métaux nobles pour libérer des sites libres nécessaires à la dissociation de NO est insuffisant.

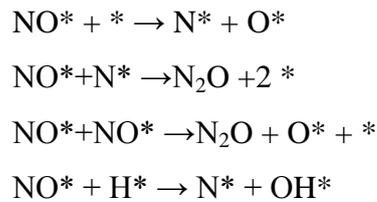
Les métaux pourraient ne pas recouvrir complètement leur caractère métallique stabilisant en surface des espèces NO<sub>ads</sub> moins réactives et orientant la transformation de NO vers N<sub>2</sub>O plutôt que N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>. La formation de N<sub>2</sub>O pourrait dans ces conditions faire intervenir les réactions (1)-(3) ultérieurement proposées sur Rh et Pt.

Ainsi la probabilité de trouver un site adjacent libre pour dissocier NO<sub>ads</sub> deviendrait significative soit en augmentant la température favorisant dans ces conditions la désorption de NO, soit en augmentant la concentration d'hydrogène pour accélérer la réaction H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

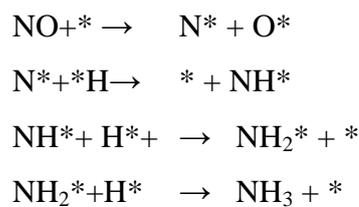


**Figure 84:** Fraction de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  formé par rapport au  $\text{NO}_x$  stockés en fonction de la durée de la purge à 150°C, 250°C et 350°C

Par ailleurs, l'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène lorsque celui-ci se retrouve excès peut avoir un effet bénéfique sur la dissociation de  $\text{NO}$ . Cet effet a été rationalisé à partir de la réaction (4) où  $\text{H}_{\text{ads}}$  assiste la dissociation de  $\text{NO}_{\text{ads}}$ .



La formation d'ammoniac est favorisée lorsque la surface du catalyseur est complètement régénérée et augmente avec la concentration et la durée de la purge. A 20% d'hydrogène, l'ammoniac est mesuré quelle que soit la durée de la purge. Dans ce cas le taux de couverture en  $\text{H}^*$  est élevée à la surface du catalyseur. Il est bien connu qu'en présence d'hydrogène uniquement, la formation de  $\text{NH}_3$  est issue de l'hydrogénation successive des atomes d'azote N, eux même issus de la dissociation de NO sur les métaux nobles :



En conclusion, il ressort de l'étude de la réduction des  $\text{NO}_x$  après l'analyse de la phase gaz que la formation de ammoniac dépend de :

- La durée de la purge pour une concentration en  $\text{H}_2$  donnée :  $\text{NH}_3$  augmente avec la durée de la purge
- La concentration en  $\text{H}_2$  : la quantité d'ammoniac formé augmente avec la concentration en hydrogène. Pour les grandes concentrations par exemple (10% et 20%), l'ammoniac est produit même pour des durées de purges de 1s.
- La quantité de  $\text{NO}_x$  stocké : la formation de  $\text{NH}_3$  est également limitée par la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés sur le catalyseur. C'est pour cela qu'on atteint un palier au-delà d'une certaine durée de purge.
- La température : la formation d'ammoniac est favorisée lorsque la température augmente. Comme le montre les réactions de formation de  $\text{NH}_3$ , la dissociation de NO est nécessaire à la formation de ce produit et la cinétique de cette réaction augmente lorsque la température augmente.

Nous allons dans la partie qui suit nous intéresser aux espèces adsorbées au cours de la réduction des  $\text{NO}_x$ .

### **3.2.2. Modification de l'état de surface en fonction de la durée de la purge et de la concentration en hydrogène**

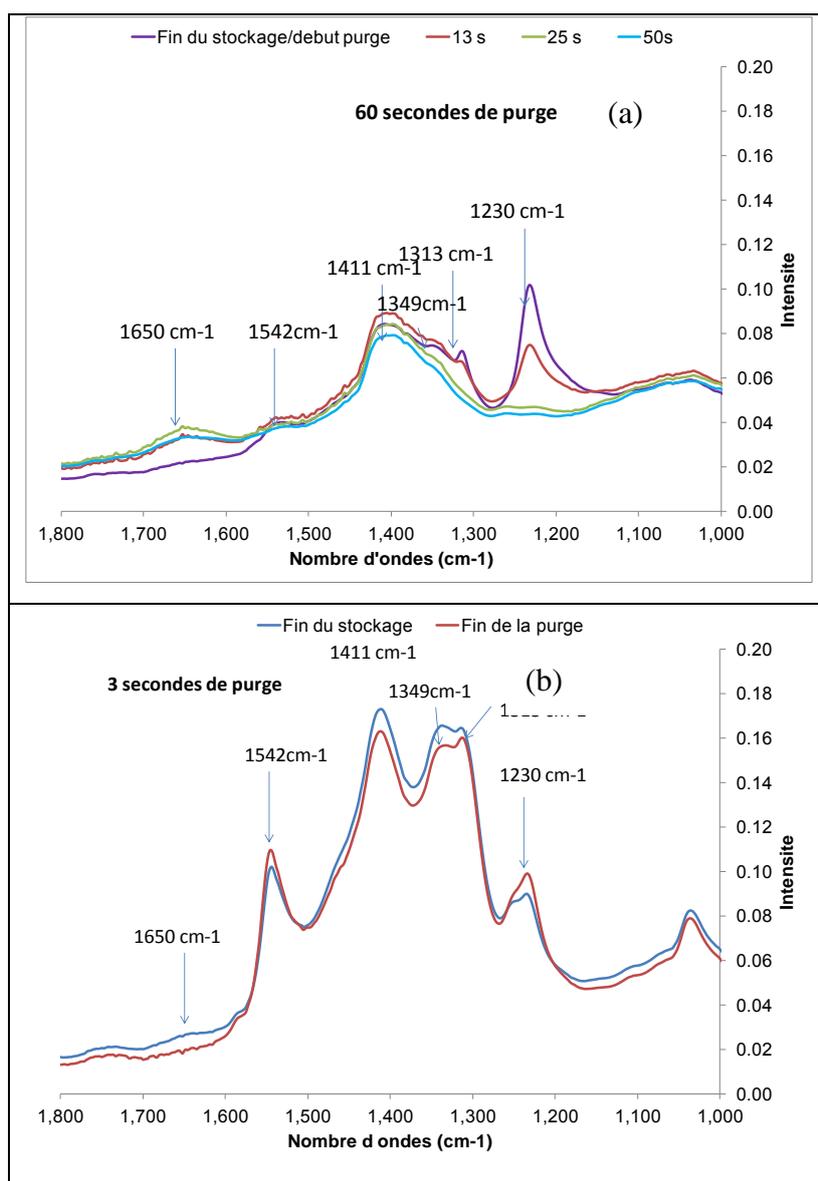
Comme nous l'avons montré lors de l'étude du stockage des NO<sub>x</sub> dans la première partie, la durée de la purge a un rôle déterminant sur l'efficacité de stockage du piège car elle conditionne la nature des espèces présentés à la surface du catalyseur mais également la régénération des sites de stockage.

Afin de mieux visualiser le processus de réduction des NO<sub>x</sub> stockés au cours de la purge, nous avons reporté sur la Figure 85 les spectres en fin de stockage, à 13, 25 et 60 secondes du catalyseur Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C au cours d'une purge de 60 secondes.

Il est nécessaire que la purge soit suffisamment longue afin de permettre une régénération complète de la surface du NO<sub>x</sub>Trap. Après 13 secondes de purge, il reste encore des nitrites et des nitrates à la surface du catalyseur même si leur intensité a diminué par rapport au début de la purge. Dans le cas d'une purge de 60 secondes, nous observons la formation de NH<sub>3</sub> : La surface du catalyseur est complètement régénérée après la purge. L'eau est également présente en phase adsorbée avec la présence de la bande à 1650 cm<sup>-1</sup>[4].

Nous avons voulu comparer également à l'état de surface du catalyseur dans le cas d'une purge de durée égale à 3 secondes où l'ammoniac n'est pas formé. La surface du catalyseur est également largement modifiée lorsque l'on diminue la durée de la purge. La régénération n'étant pas complète, il y a dans ce cas accumulation de l'ensemble des espèces nitrates et nitrites à la surface du catalyseur comme nous montre la Figure 85 (b).

En effet si on ne voit pas de changements significatifs sur les bandes d'absorption entre la fin de la phase de stockage et la fin de la purge de 3 secondes, en revanche il apparaît distinctement des évolutions significatives sur les intensité des bandes IR localisées à 1230, 1313 et 1650 cm<sup>-1</sup>. Pour les deux premiers modes de vibration associés à des espèces nitrites monodentés sur alumine et/ou BaO et nitrites ioniques ou hypo-nitrites sur baryum, on observe une disparition complète de ces espèces au-delà de 13s de purge. En revanche, les espèces NO<sub>x</sub> adsorbées à 1349 et 1411 cm<sup>-1</sup> subsistent après 50s de purge montrant une relative stabilité. L'augmentation de la bande à 1650 cm<sup>-1</sup> est sans doute à attribuer au mode de vibration de déformation H-O-H caractérisant la présence d'eau produite au cours de la réduction des nitrates/nitrites.



**Figure 85:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C obtenu pendant les cycles de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap : durée de stockage=120 secondes, (a)Durée de purge= 60 secondes -(b) Durée de purge = 3 secondes

### 3.3. Conclusions

Dans cette partie nous avons étudié le stockage et la réduction des NO<sub>x</sub> au cours de la purge sur deux catalyseurs modèles synthétisés au laboratoire que sont le Pt/BaO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les deux NO<sub>x</sub>Trap présentent de bonnes propriétés de stockage aux trois températures avec généralement plus de 80% des NO<sub>x</sub> stockés après une purge complète.

Grace à l'analyse de la phase adsorbée, nous avons pu identifier les différents sites de stockage des nitrates et nitrites sur le Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ce sont des sites sur le baryum et des sites sur l'alumine.

La nature des espèces stockées dépend énormément de :

- **La température** : La voie de stockage de NO<sub>x</sub> via la formation des nitrites semble être prédominante à 150°C et 250°C au cours d'un stockage d'une durée de 120 secondes tandis qu'à 350°C on observe uniquement la formation de nitrates sur alumine et sur baryum.
- **La durée de stockage** : Lorsque l'on augmente la durée de purge de 120 secondes à 500 secondes, les nitrites sont les premières espèces à être formés à 150°C et 250°C. Ces espèces stables à 150°C quelle que soit la durée de stockage sont cependant transformés en nitrates à mesure que la durée de stockage est prolongée à 250°C.

Nous avons pu aussi clairement montrer qu'il existait une relation importante entre l'efficacité de purge du NO<sub>x</sub>Trap et celle de stockage des NO<sub>x</sub>. En effet, quels que soit la température, la quantité de NO<sub>x</sub> stockés dépend de plusieurs facteurs que sont la durée de la purge et la concentration d'hydrogène. Lorsque la quantité d'hydrogène présente n'est pas suffisante, les sites ne sont pas complètement régénérés et il s'en suit une perte d'activité.

L'analyse des espèces adsorbées au cours des variations de la durée de la purge nous a montré une accumulation des nitrates et des nitrites lorsque la durée de la purge diminue. La quantité d'hydrogène n'est pas suffisante et les espèces adsorbées ne sont pas complètement réduite pendant la purge : elles s'accumulent donc à la surface du catalyseur. A 250°C dans les conditions de durées de purges courtes, les nitrites s'oxydent progressivement en nitrates et s'accumulent à la surface du catalyseur.

Nous observons que la sélectivité en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap est similaire au mécanisme de formation de ces différents produits au cours de la réduction de NO par H<sub>2</sub> sur les métaux nobles. D'après la littérature, la sélectivité N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> est corrélée à la présence en surface du catalyseur des espèces adsorbées H\*, N\* et O\* [9]. La proportion des différentes espèces adsorbées dépendant des vitesses d'adsorption et de dissociation de NO et H<sub>2</sub> mais également de la quantité de ces différentes composées dans le milieu. Il a été démontré que pour les réactions de NO et H<sub>2</sub> sur un Pt/ BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que N<sub>2</sub>O était formé lorsque le ratio NO/H<sub>2</sub> inférieur à 1.

## **4. Etude du stockage et de la réduction des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrogène et monoxyde de carbone**

Lors du chapitre précédent, nous avons observé un gain d'efficacité associé à la phase de régénération du piège en présence d'un supplément d'agents réducteur apporté par l'injection d'un reformat (mélange CO/H<sub>2</sub>). Dans l'optique d'une production accrue d'ammoniac pouvant ensuite être valorisée lors du couplage avec un catalyseur SCR, nous avons examiné l'influence de l'hydrogène et de CO aussi bien sur la composition du mélange réactionnel représentatif des réactions impliquées dans le système de post-traitement que sur la nature espèces adsorbées intervenant dans l'acte catalytique ou pouvant être à l'origine de phénomène d'inhibition importance. En effet, la présence de CO s'adsorbant fortement sur les métaux noble, en particulier sur le platine, pourrait atténuer l'effet bénéfique produit par l'introduction d'hydrogène. Par conséquent, l'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la présence de CO sur l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap et sur la réduction des NO<sub>x</sub> en NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>.

Trois compositions relatives (H<sub>2</sub>/CO) ont été étudiées aux températures considérées, la durée de la purge varie entre 1 et 60 secondes. Pour ces essais nous avons uniquement effectué des cycles courts correspondant à une durée de stockage de 120 secondes.

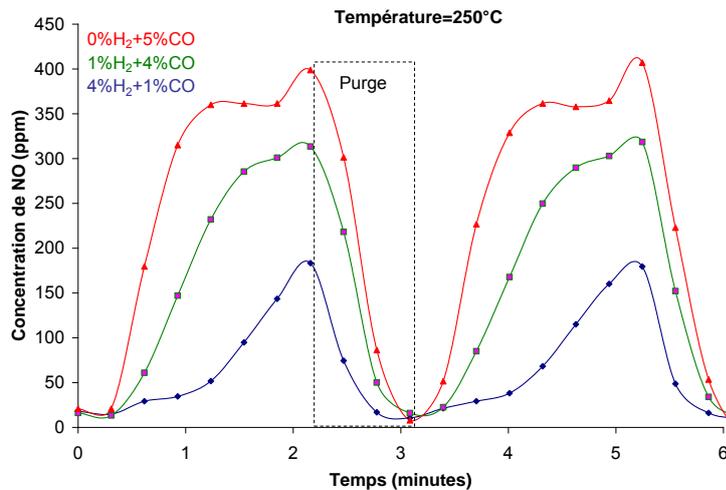
Le tableau 12 présente la composition des différents mélanges en régime riche ou pauvre pour les essais en présence de CO. Notons que pour les différents rapports molaires H<sub>2</sub>/CO, la quantité totale de réducteurs pendant la purge reste égale à 5%.

**Tableau 12:** Composition des différentes phases de stockage et de purge pour les tests en présence de CO

Composition de la phase pauvre			Composition de la phase riche		
NO	O <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	CO	He
500 ppm	5%	94,95%	0%	5%	95%
			1%	4%	95%
			4%	1%	95%
			6%	0%	95%

#### 4.1. Impact de la présence de CO sur le stockage des NO<sub>x</sub>

La Figure 86 montre l'évolution de la concentration de NO au cours de la phase de stockage à 250°C pour différents rapports molaires H<sub>2</sub>/CO après stabilisation du système. La quantité de NO en phase gaz en sortie du NO<sub>x</sub>Trap pendant toute la durée de stockage augmente lorsque H<sub>2</sub>/CO diminue. En présence de 5% de CO (0% de H<sub>2</sub>), la quantité de NO piégée est faible illustré par une concentration en NO atteignant rapidement 350-400 ppm avant la purge. Au contraire, une forte diminution de la teneur en CO couplée à l'injection 4% de H<sub>2</sub> accroît considérablement la capacité de stockage du piège avec une concentration en NO atteignant 150 ppm avant la purge. Notons que tout comme en présence de H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> n'est pas mesurée à 150°C et 250°C pendant la durée de stockage de 120 secondes. L'ensemble de ces observations met en évidence l'effet négatif de CO qui probablement empoisonne les sites Pt qui catalysent l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>. Cet effet est sans doute plus marqué à basse température. Parallèlement, nous avons observé précédemment l'effet bénéfique de l'hydrogène permettant une régénération plus rapide et plus complète. La combinaison de ces deux paramètres conduit à une meilleure efficacité de stockage des NO<sub>x</sub>.

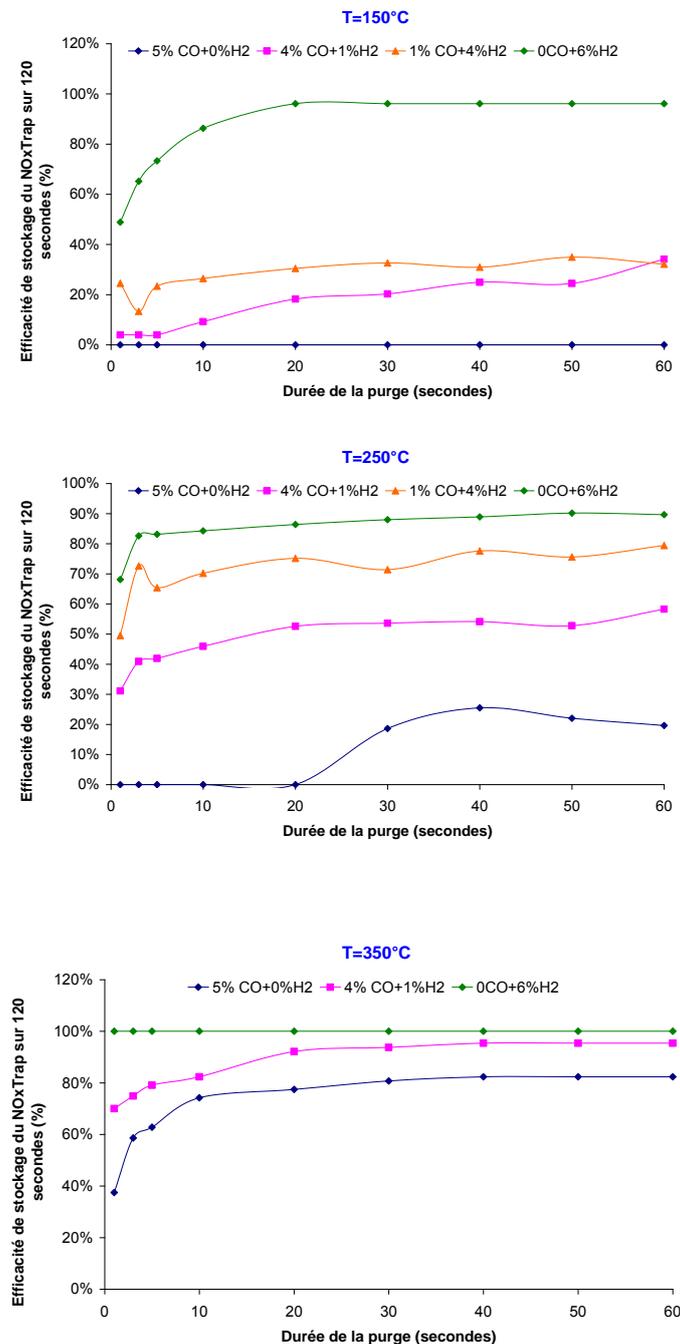


**Figure 86:** Profil d'évolution de NO au cours des phases de stockage et de purge du NO<sub>x</sub>Trap avec différents ratio de H<sub>2</sub>/CO : durée de stockage=120 secondes et durée purge=60 secondes

Les efficacités de stockage pour les trois températures et les différents teneurs en H<sub>2</sub>/CO ont été calculées et représentées sur la Figure 87. Nous avons également comparé avec les valeurs obtenues lorsque la purge en présence de 6% de H<sub>2</sub>. Une variation importante de l'efficacité de stockage des NO<sub>x</sub> est observée en fonction du rapport molaire H<sub>2</sub>/CO mais également en fonction de la température. A basse température, les tendances observées précédemment sont accentuées. L'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap est supprimée en présence de 5% de CO. En effet, la totalité de NO entrant dans le catalyseur NO<sub>x</sub>Trap est mesurée en sortie. En augmentant la concentration d'hydrogène (4% H<sub>2</sub> + 1% CO), l'efficacité de stockage augmente de 0% à 20% mais reste très en deçà de celle mesurée en absence de CO malgré la présence d'une quantité d'hydrogène importante. L'altération de l'efficacité du piège n'est pas due à une mauvaise régénération du piège mais sans doute plutôt à la forte adsorption de CO sur le platine empêchant l'adsorption de NO et son oxydation successive en présence d'oxygène. Il suffit d'une faible quantité de CO pendant la purge pour entraîner une forte diminution de la capacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap.

L'augmentation de la température classiquement atténue les processus d'inhibition. Dans ces conditions la désorption de CO sur les métaux nobles permettra de rendre les sites métalliques

disponibles. En effet, à 350°C, le piège retrouve une capacité proche de celle observée en absence de CO pour des temps de purge prolongés.



**Figure 87:** Efficacité de stockage du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la durée de la purge et du ratio de H<sub>2</sub>/CO à 150°C, 250°C et 350°C.

Si la forte adsorption de CO sur la vitesse d'oxydation de NO sur platine peut expliquer une inhibition de la vitesse d'oxydation de NO, d'autres processus peuvent également intervenir pour expliquer la perte d'efficacité du piège. Par exemple, d'après Kabin et al. [10], le platine

offre deux fonctions clés au cours du stockage des  $\text{NO}_x$ . Tout d'abord, il catalyse l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  et il aide au stockage des  $\text{NO}_x$  sur les sites de baryum voisins du platine par un phénomène de spillover. Une seconde hypothèse serait la formation de carbonates ou d'espèces hydrogénocarbonates qui pourraient occuper entièrement les sites de stockages des nitrates diminuant consécutivement l'efficacité du catalyseur. La dernière hypothèse repose sur la formation d'espèces isocyanates et cyanides sur le platine qui vont ensuite migrer sur le support alumine ou sur le baryum [11]. Il a été démontré que ces espèces sont stables à basse température et pourraient réagir avec les  $\text{NO}_x$ , l'oxygène ou l'eau en phase adsorbée lorsque la température augmente.

En conclusion, la présence de  $\text{CO}$  inhibe fortement le stockage et cet effet augmente quand la température diminue. Le monoxyde de carbone pourrait affecter les différentes fonctions de stockage :

- le métal noble
- le matériau de stockage
- le support

Avant d'analyser les espèces adsorbées et de mieux comprendre ces phénomènes, nous allons nous intéresser à la formation des différents produits des réactions au cours la purge.

## **4.2. Impact de la présence de $\text{CO}$ sur la réduction des $\text{NO}_x$ pendant la purge**

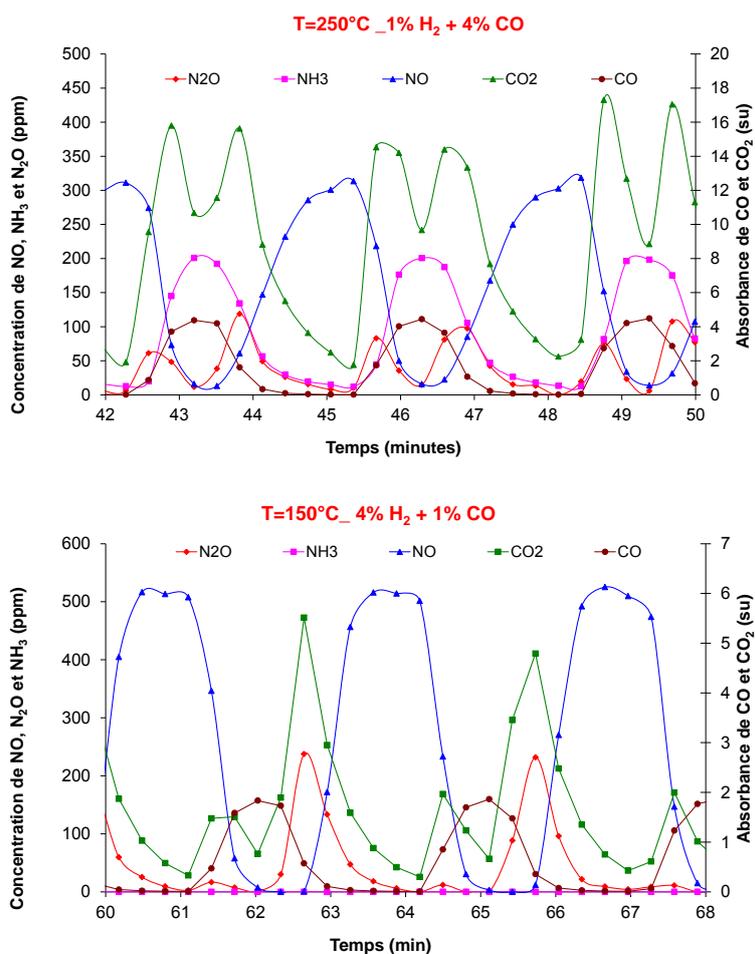
La purge des  $\text{NO}_x$  adsorbés est effectuée en présence de  $\text{CO}$  ou un mélange de  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Nous étudierons dans cette partie la réduction des  $\text{NO}_x$  et la formation des différents produits de réactions ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ ) pendant la purge en faisant varier le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  et la durée de purge.

Nous avons étudié la formation de ces produits pour chaque température car en présence de  $\text{CO}$  la réactivité des  $\text{NO}_x$  stockés pendant la purge dépendent énormément de la température du catalyseur  $\text{NO}_x\text{Trap}$ .

### 4.2.1. A 150°C

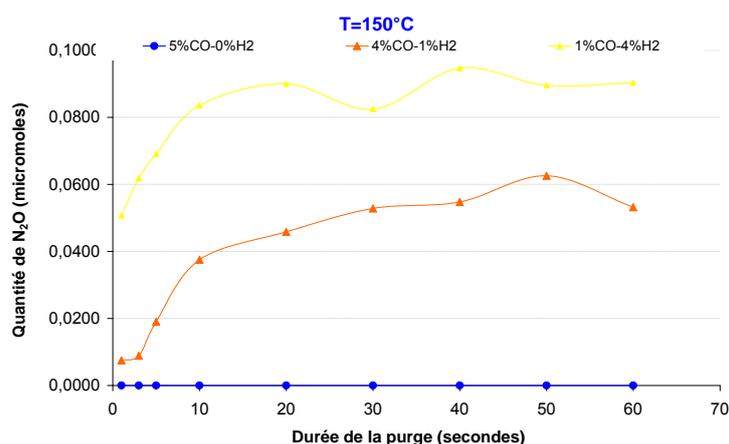
A 150°C, avec 5% de monoxyde de carbone pendant la purge, le protoxyde d'azote, l'azote et l'ammoniac ne sont pas formés pendant la purge quelle que soit la durée de purge. Comme nous l'avons montré précédemment, dans ces conditions l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap est quasi nulle. CO n'est pas un bon réducteur des NO<sub>x</sub> à basse température. En augmentant la teneur en hydrogène, on observe uniquement la formation de N<sub>2</sub>O (Cf. Figure 88 )

La quantité de N<sub>2</sub>O formé augmente avec le rapport H<sub>2</sub>/CO et pour une composition donnée augmente avec la durée de la purge. Comme en présence d'hydrogène pur, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sont formés au cours de la purge principalement lors des phases de basculement pauvre/riche et riche/pauvre avec l'apparition de deux domaines bien distincts pour des durées de purges longues. Une formation accrue de N<sub>2</sub>O est observée lors du basculement du milieu riche en milieu pauvre.

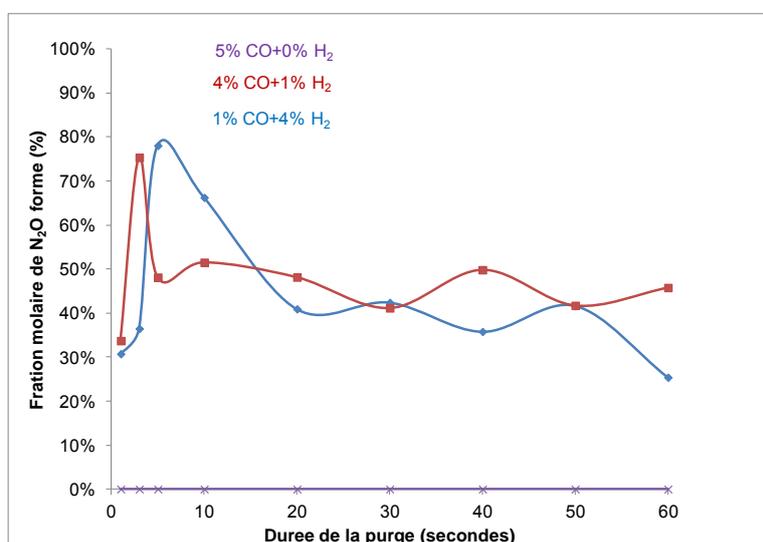


*Figure 88: Evolution des produits au cours des différentes phases à 150°C pour différents rapports molaires H<sub>2</sub>/CO*

L'ammoniac n'est pas formé en présence de CO et en présence de H<sub>2</sub>+CO à 150°C. Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est également observé lors des basculements de richesse pour les longues durées de purge avec une plus grande contribution lors du basculement du milieu riche vers le milieu pauvre. Les deux pics de formations de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O nous indiquant deux processus distincts qui se produisent aux interfaces pauvre/riche et riche/pauvre.



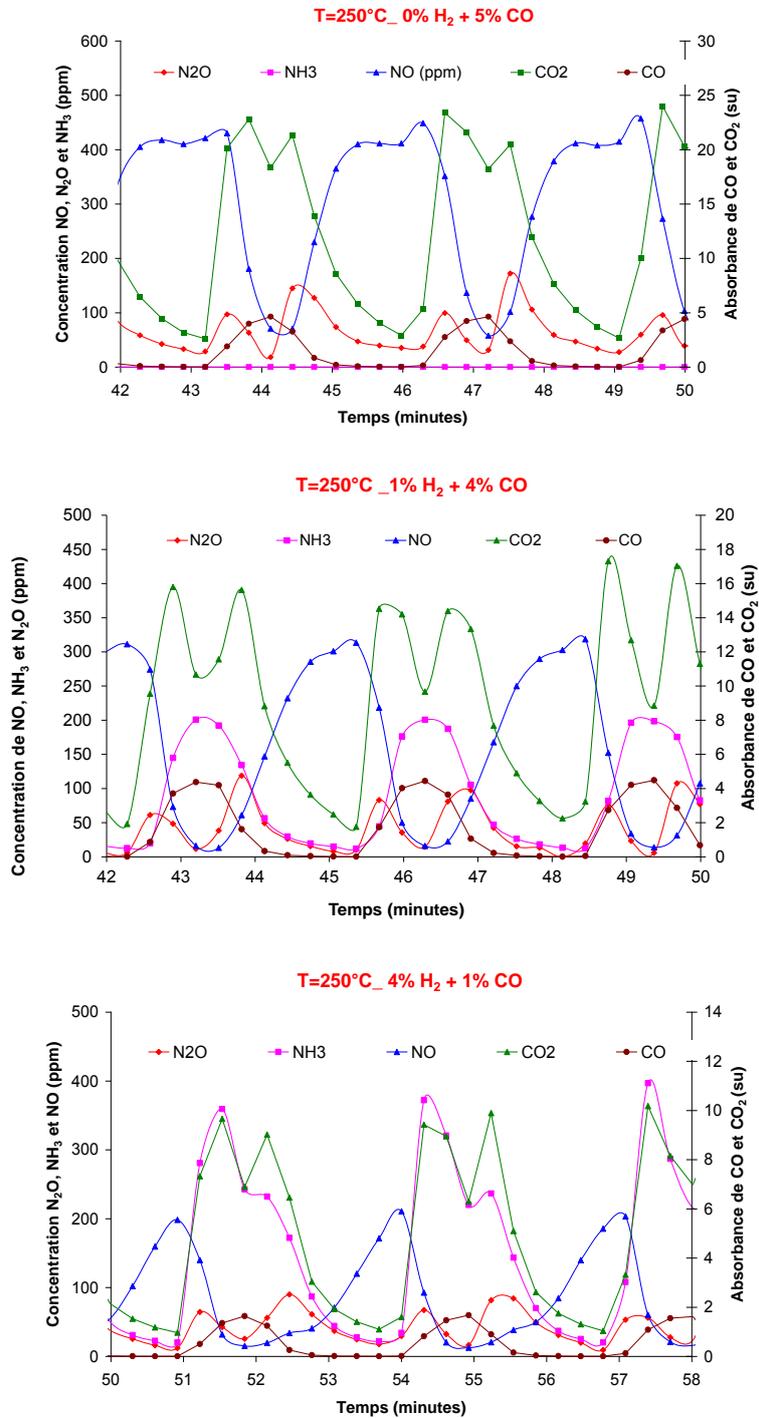
**Figure 89:** Quantité de N<sub>2</sub>O formé au cours de la purge en fonction de la durée de la purge à 150°C avec différents ratios de H<sub>2</sub>/CO (durée de stockage = 120 s)



**Figure 90:** Fraction molaire de N<sub>2</sub>O formé au cours de la purge en fonction de la durée de la purge à 150°C avec différents ratios de H<sub>2</sub>/CO (durée de stockage = 120 s)

### 4.2.2. A 250°C

La Figure 91 présente l'évolution des produits au cours du stockage et de la purge des NO<sub>x</sub> avec différents rapports molaires H<sub>2</sub>/CO.



*Figure 91: Evolution des produits au cours des différentes phases à 250°C pour différents ratio de H<sub>2</sub>/CO (stockage = 120 secondes, purge = 60 secondes)*

Rappelons qu'il a été montré qu'en présence de  $H_2+CO$ , la formation de  $NH_3$  pourrait être issue de deux processus distincts :

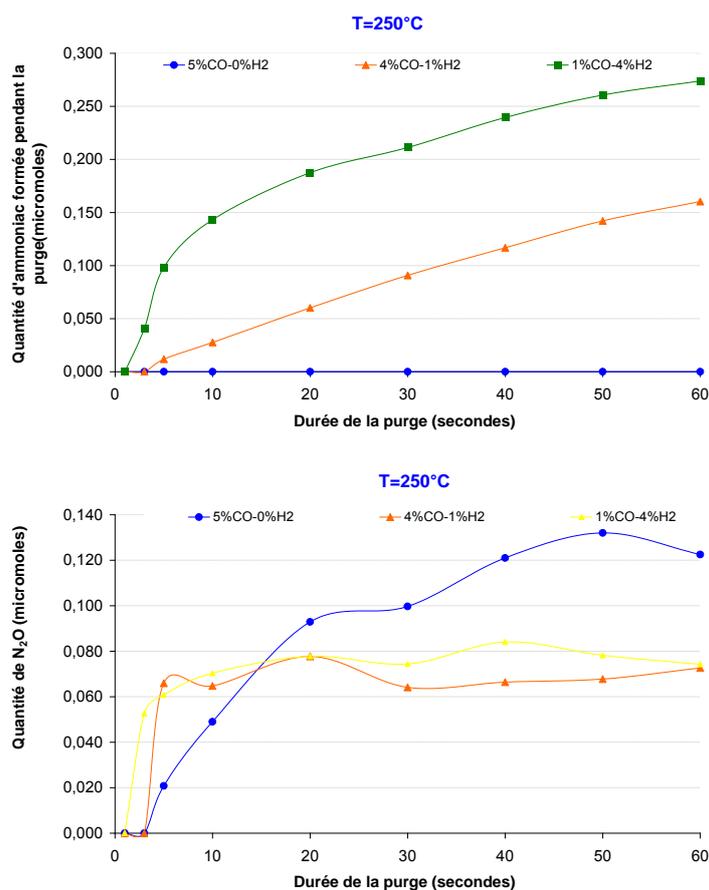
- L'hydrogénation successive des atomes N adsorbés issus de la dissociation de NO
- L'hydrolyse des isocyanates ( $NCO_{ads}$ ) formés par réaction entre  $N_{ads}$  et  $CO_{ads}$ .

En présence de CO uniquement, il n'y a pas de source d'hydrogène sous forme de  $H_2$  ou  $H_2O$  pour permettre l'hydrogénation successive des atomes d'azote issus de la dissociation de NO ou pour l'hydrolyse des isocyanates. La formation de  $NH_3$  augmente avec la quantité d'hydrogène : en présence de 1% de  $H_2+4%$  de CO, un seul pic est observé pour une durée de purge de 60 secondes tandis que lorsque la concentration d'hydrogène passe à 4%, l'ammoniac deux régimes de formation sont observés. Ceci peut suggérer l'existence de mécanismes distincts opérant aux interfaces pauvre/riche et riche/pauvre en présence d'un excès d'hydrogène.

$N_2O$ ,  $N_2$  et  $CO_2$  sont formés quelque soit la composition du mélange définie par le rapport  $H_2/CO$ . Deux régimes sont observés lors de longues purges alors qu'un seul domaine subsiste pour des durées de purges plus courtes.

Contrairement à  $NH_3$ , la formation de  $N_2O$  est favorisée lorsque  $H_2/CO$  diminue comme le montre la Figure 92. Abdulhamid et al. [12] ont également montré une formation de  $N_2O$  en présence de CO. En présence de 5% de monoxyde de carbone et pour une purge de 60 secondes, la quantité de  $N_2O$  atteint près de 0,13 micromoles et celle-ci est divisée par 2 lorsque la concentration de CO passe à 1%.

L'augmentation de l'ammoniac varie quasi-linéairement avec l'augmentation de la durée de purge. En fait la quantité d'ammoniac formé est directement liée à la quantité d'hydrogène. Par exemple en présence de 4% d'hydrogène et 1% de CO, on forme 0,12  $\mu$ moles de  $NH_3$  ce qui très proche de la quantité de  $NH_3$  formé en présence de 1% d'hydrogène et 4% de CO qui est de 0,11  $\mu$ moles.



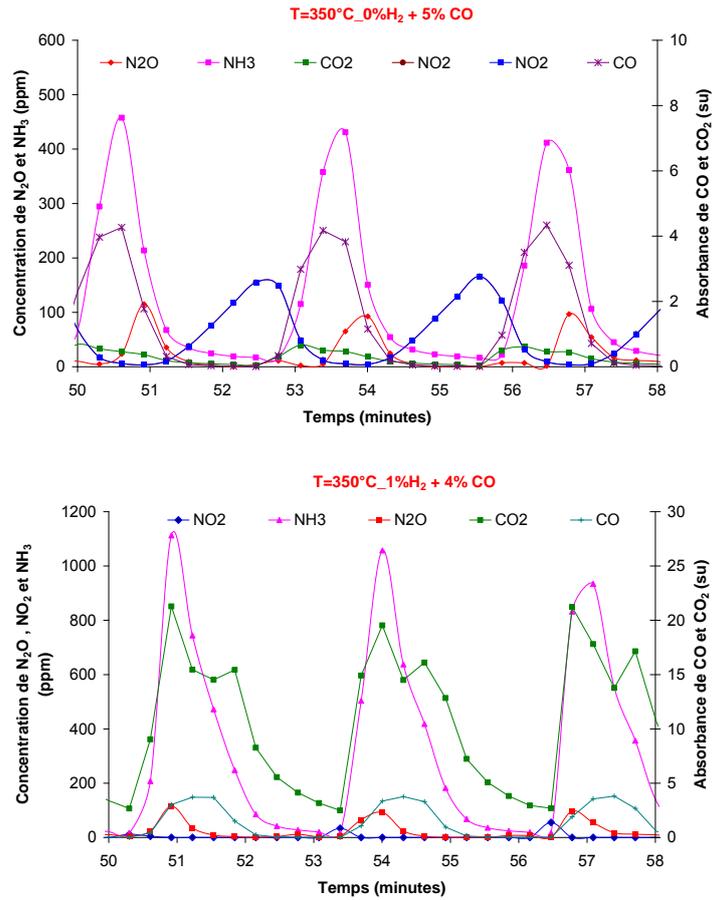
*Figure 92: Quantité de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> formé pendant la purge à 250°C en fonction de la durée de la purge et du rapport H<sub>2</sub>/CO (stockage = 120 secondes, purge = 60 secondes)*

### 4.2.3. A 350°C

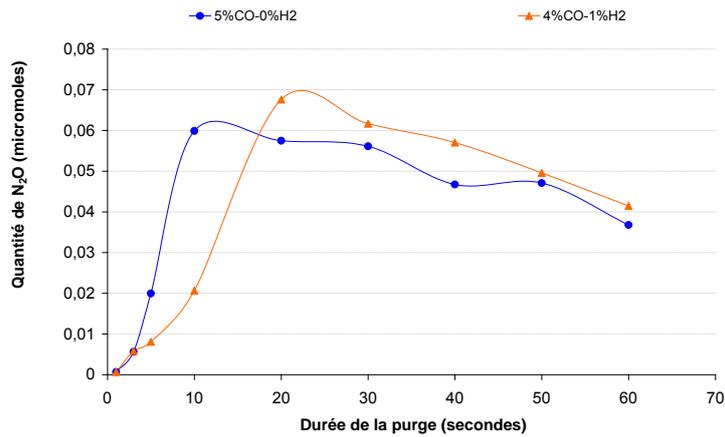
La réactivité de l'ensemble des espèces augmente lorsque la température croît de 250°C à 350°C en présence de CO.

On note cependant une formation importante de NH<sub>3</sub> en présence de 5% de CO en dépit de l'absence de toute source d'hydrogène. Cette quantité d'ammoniac observé pourrait provenir de NH<sub>3</sub> formé au cours des réactions précédentes et qui est resté dans les lignes de gaz.

La quantité de N<sub>2</sub>O formée est faible comparé à celle de NH<sub>3</sub> à 350°C. La formation de N<sub>2</sub> au détriment de N<sub>2</sub>O semble donc favorisée à 350°C.



*Figure 93: Evolution des produits au cours des différentes phases à 250°C pour différents rapport H<sub>2</sub>/CO*



*Figure 94: Quantité de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> formé pendant la purge à 350°C en fonction de la durée de la purge avec différents ratio de H<sub>2</sub>/CO (t stockage =120 secondes)*

#### 4.2.4. Conclusions

L'étude de la composition de la phase gaz lors du basculement du catalyseur d'un régime pauvre à un régime riche et vice-versa nous a montré que la présence de CO entraîne une perte de l'efficacité de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> particulièrement à basse température. D'une façon générale, cet effet inhibiteur de la présence de CO et la perte de l'efficacité dépend de :

- La température du NO<sub>x</sub>Trap
- La durée de la purge
- Du rapport H<sub>2</sub>/CO

A 150°C, la présence de CO inhibe fortement les réactions de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub>. L'efficacité de stockage est nulle en présence de CO seul et elle atteint un peu de plus de 20% en présence de 4% de H<sub>2</sub> et 1% de CO soit 5 fois moins qu'en présence de 2% d'hydrogène. Lorsque l'on augmente la température cet effet est plus atténué en raison de la désorption de CO qui est activée. Le monoxyde de carbone pourrait affecter les différentes fonctions de stockage :

- le métal noble
- le matériau de stockage
- le support

La perte des performances de stockage des NO<sub>x</sub> est également liée à une mauvaise régénération du piège en présence de CO. Il a déjà été montré que CO était moins bon réducteur des NO<sub>x</sub> comparés à H<sub>2</sub>+CO et à H<sub>2</sub> pur et surtout à basse température. Cette mauvaise régénération du piège entraîne une perte des performances du piège, nous indiquant une relation importante entre l'efficacité de stockage du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap et celle de la purge

Comme en présence d'hydrogène pur, nous avons également observé la formation de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> au cours de la purge du piège. Ces produits apparaissent distinctement lors des interfaces riche/pauvre et pauvre/riche lorsque la durée de purge est grande.

La formation de NH<sub>3</sub> n'est pas observée à 150°C et 250°C en présence de CO. Dans ces conditions, la recombinaison des atomes d'azote adsorbés par réaction avec H<sub>ads</sub> pour former à NH<sub>3</sub> ne peut pas intervenir de façon significative. N<sub>2</sub>O est également formé en présence de CO et de H<sub>2</sub>+CO, et semble être le produit majoritaire en présence de CO uniquement à 150°C et 250°C. La formation de N<sub>2</sub>O diminue lorsque la température augmente.

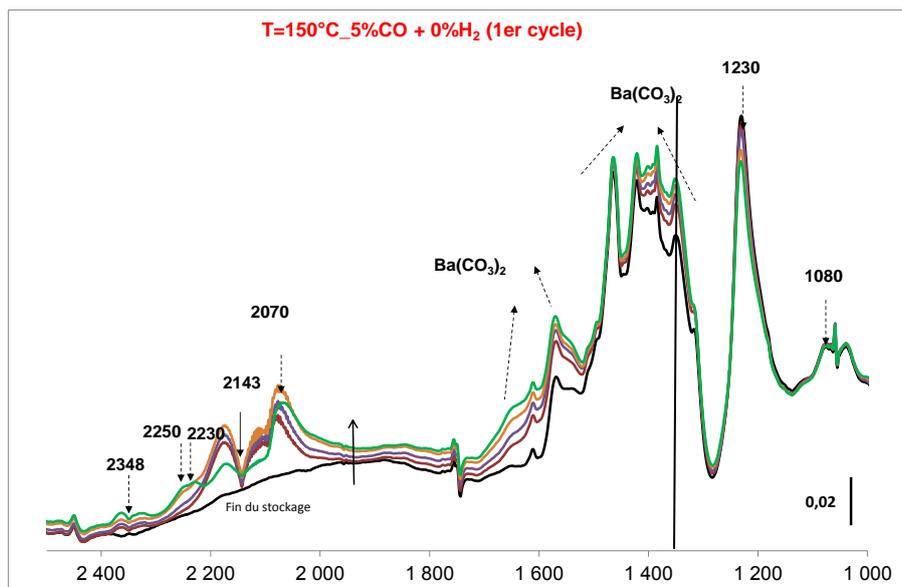
Le dioxyde de carbone est également formé à toutes les températures. Il est issu de l'oxydation de CO avec l'oxygène adsorbé. Nous allons tenter de mieux comprendre tous ces différents processus à partir de l'étude de la surface du catalyseur au cours du stockage et de la réduction des NO<sub>x</sub> en présence de monoxyde de carbone et de H<sub>2</sub>.

### **4.3. Modification de l'état de surface du catalyseur au cours du stockage et de la réduction en présence de CO**

Lorsque la purge du NO<sub>x</sub>Trap est réalisée en présence de monoxyde de carbone, on observe une modification importante de la surface du catalyseur. De nouvelles espèces adsorbées apparaissent au cours des phases de stockage et de purge et celles-ci dépendent de la température du catalyseur NO<sub>x</sub>Trap. Par ailleurs, CO est une molécule sonde couramment utilisée pour étudier les propriétés d'adsorption des métaux nobles. Il est possible d'extraire indirectement des informations relatives au degré d'oxydation des métaux qui peut évoluer selon l'atmosphère à laquelle ils sont exposés. Ainsi en régime pauvre, l'accumulation d'oxygène à la surface des particules de Pt et Rh voire sa diffusion pour former des espèces 'subsurface' altérant ainsi leur caractère métallique peut modifier considérablement les propriétés d'adsorption des métaux nobles. Cet aspect revêt un caractère important notamment lors de basculements en phase riche où le temps de latence nécessaire pour retrouver le caractère métallique des métaux nobles peut fortement influencer l'efficacité globale du système piège à NO<sub>x</sub>/réduction.

#### **4.3.1. En présence de CO seul**

La Figure 95 présente l'évolution de la composition de surface du catalyseur en espèces adsorbées au cours de la purge réalisée en présence de CO lors du premier cycle à 150°C.



**Figure 95:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C obtenu pendant le premier cycle de fonctionnement du NO<sub>x</sub>Trap en présence de 5% de CO: durée de stockage = 120 secondes, Durée de purge = 60 secondes

Deux domaines de prédominance peuvent être distingués. Pour des nombres d'onde inférieurs à 1800 cm<sup>-1</sup> on distingue essentiellement des espèces adsorbées interagissant avec le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO. Entre 1300 et 1600 cm<sup>-1</sup> on observe un massif constitué de plusieurs bandes IR donc la plupart caractérisent la présence de carbonate de baryum et de nitrates.

Les bandes à 1625 et 1273 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à des carbonates pontés [13] et les bandes à 1576 et 1328 cm<sup>-1</sup> à des carbonates bidentés [13]. Les carbonates les plus stables, formés raisonnablement sur les éléments alcalins ou alcalino-terreux, sont les carbonates monodentés (1478 et 1350 cm<sup>-1</sup>) [14] et les carbonates polydentés ou de coeur (1451 et 1381 cm<sup>-1</sup>) [14].

Ces derniers étaient déjà présents après activation.

Au plus faible nombre d'onde, la bande d'absorption à 1230 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à des espèces nitrites monodentés sur alumine et/ou BaO.

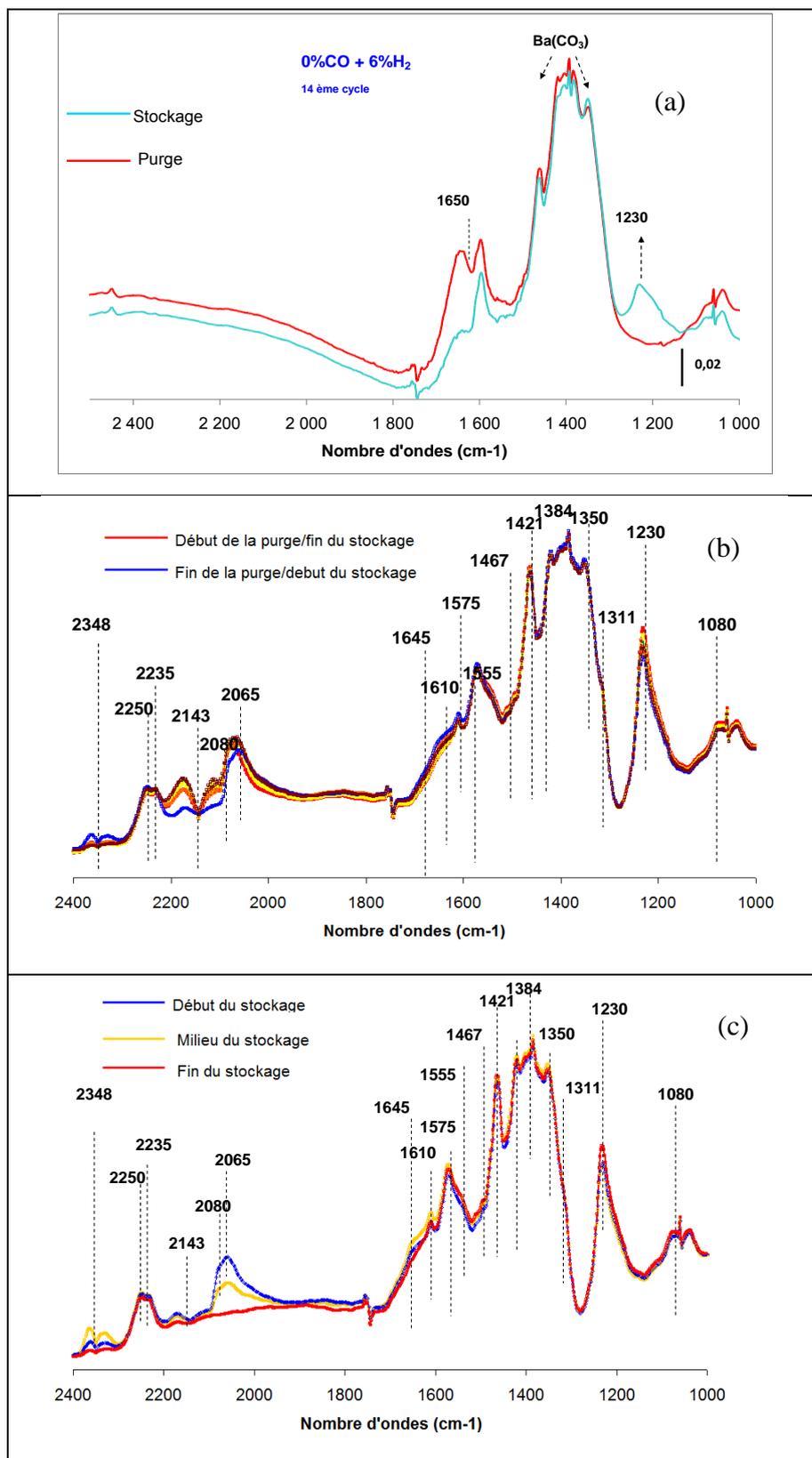
Au-delà de 1800 cm<sup>-1</sup> apparaît une bande à 2070 cm<sup>-1</sup> attribuée à CO adsorbé de façon linéaire sur les sites de platine métallique [15]. Cette bande IR augmente en intensité au cours de la purge traduisant un recouvrement plus important des métaux nobles. L'augmentation de l'intensité de la bande de CO en phase adsorbée s'accompagne également de la formation de CO<sub>2</sub> en phase gaz (2348 cm<sup>-1</sup>). Parallèlement on observe un glissement du maximum vers les plus faibles nombre d'onde. Cette tendance est d'une certaine manière contradictoire avec les variations généralement observées sur le maximum apparent des bandes selon le taux de

recouvrement en CO. Plus ce dernier est important, plus les bandes d'absorption sont déplacées les valeurs plus élevées en nombre d'onde traduisant un affaiblissement de la liaison d'adsorption. Dans notre cas, le renforcement de la liaison parallèlement à l'augmentation d'intensité des bandes peut s'expliquer par une consommation progressive de l'oxygène fortement adsorbé à la surface des métaux nobles libérant des sites pour l'adsorption de CO sur les métaux recouvrant dans ces conditions leur caractère métallique. Par conséquent, deux effets antagonistes se juxtaposent. Il apparaît toutefois que l'élimination des atomes d'oxygène à la surface semble jouer un rôle prépondérant. Notons que la bande à  $2070\text{ cm}^{-1}$  est relativement et n'est pas symétrique suggérant la présence d'autres espèces associées que sont le CO adsorbé linéairement sur  $\text{Rh}^0$  et au complexe gem-dicarbonyl ( $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ ) avec deux vibrations symétrique et antisymétrique généralement observées aux valeurs en nombre d'onde proches de  $2080\text{ cm}^{-1}$  et  $2020\text{ cm}^{-1}$ . Notons en fin de purge que la bande IR à  $2070\text{ cm}^{-1}$  diminue légèrement en intensité. Parallèlement, on observe l'apparition de deux bandes supplémentaires à  $2250$  et  $2230\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations asymétriques des isocyanates respectivement adsorbés sur les sites octaédriques et tétraédriques de  $\text{Al}^{3+}$  [16]. D'après la littérature, ces espèces sont formées sur les métaux nobles et migrent sur le support alumine ou le baryum. Elles sont issues des réactions entre le CO adsorbé et l'atome d'azote adsorbé issu de la dissociation de NO sur le platine ou rhodium.

L'étude de la phase gaz au paragraphe précédent a montré qu'en présence de 5% de CO, l'efficacité de stockage du  $\text{NO}_x$ Trap était quasi-nulle à  $150^\circ\text{C}$ . Pour tenter d'expliquer ce résultat, nous avons comparé l'état du catalyseur après stabilisation des mesures en présence 5% de CO à celui en présence de 2% de  $\text{H}_2$  où la quantité de  $\text{NO}_x$  stockés était importante.

Nous avons reporté sur la Figure 96 les spectres enregistrés au cours du stockage et de la purge en présence de 5% de CO après avoir effectué 14 cycles, ce qui suppose une stabilisation de la surface du catalyseur.

Comme, l'indique la Figure 96 on peut le voir la perte d'efficacité de stockage des  $\text{NO}_x$  en présence de CO à basse température est due tout d'abord à une mauvaise régénération des sites de stockage du  $\text{NO}_x$ Trap : CO n'est pas très bon réducteur des  $\text{NO}_x$  adsorbés à basse température. En revanche, en présence d'hydrogène les nitrites ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) sont complètement réduits au cours de la purge et les bandes caractéristiques des nitrites disparaissent complètement pendant la purge tandis qu'en présence de CO, l'intensité de cette bande varie peu pendant la purge. La réduction n'est pas complète en présence de CO pur.



**Figure 96 :** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C obtenu après stabilisation de la surface du catalyseurs a) pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub>Trap en présence de 6% d'hydrogène, b) pendant le stockage et c) pendant la purge en présence de 5% de CO: durée de stockage =120 secondes, Durée de purge = 60 secondes

En fait, à basse température le monoxyde de carbone reste fortement adsorbé sur les métaux nobles au cours de la purge. Il inhibe donc les réactions faisant intervenir les métaux nobles c'est-à-dire d'adsorption et de dissociation de NO. Notons que les bandes de vibration caractéristiques de CO adsorbé sur métaux noble évoluent entre le début et à fin de purge en présence de 5% de CO à 150°C. Si on observe les mêmes tendances décrites précédemment concernant le glissement de la fréquence de vibration de CO adsorbé linéairement sur Pt et Rh, on constate également de l'exaltation de la bande à 2080  $\text{cm}^{-1}$  associé à  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$  pouvant traduire un enrichissement de surface en Rh. Les carbonates sont également présents à la surface du catalyseur. Ces espèces étaient présentes au cours de la purge en présence de  $\text{H}_2$  car les expériences à 150°C ont été réalisées après celles à 250°C. Les carbonates formés au cours des essais en présence de CO sont donc restés adsorbés à la surface du catalyseur. On note cependant une augmentation des bandes associées aux carbonates et l'apparition d'autres types de carbonates à 1610  $\text{cm}^{-1}$  et 1590  $\text{cm}^{-1}$  [17]. Il s'agit des carbonates pontés [14] et des carbonates bidentés sur alumine et baryum.

Notons également, une exaltation des bandes à 2250 et 2235  $\text{cm}^{-1}$  associées aux espèces isocyanates[11] généralement formées sur rhodium en raison de son aptitude à dissocier plus facilement NO que Platine. Cette observation est un argument supplémentaire qui plaide en faveur d'une reconstruction de surface opérant à des températures relativement basses et associée à un enrichissement de rhodium en surface au cours de la multiplication des cycles.

Lorsqu'on bascule en régime pauvre (phase de stockage), on n'observe pas d'évolution significative des espèces sur le support en particulier des carbonates. Par contre, on observe de nouveau un glissement des bandes CO vers les nombres d'onde plus élevés associé à une diminution du taux de recouvrement en CO consommé par l'oxygène et l'accumulation d' $\text{O}_{\text{ads}}$ . Les espèces isocyanates sont peu perturbées dans ces conditions en absence d'eau.

Au vu de ces observations, nous suggérons donc qu'à 150°C la forte adsorption de CO sur les métaux nobles, l'accumulation des espèces isocyanates sur le support ainsi que la présence d'une quantité importante de carbonates sur alumine et baryum entraînent la perte de l'efficacité de réduction des  $\text{NO}_x$  pendant la purge et donc la perte de la capacité de stockage du  $\text{NO}_x$  Trap à basse température. En effet, il a été précédemment montré que le mécanisme de réduction des  $\text{NO}_x$  suit trois étapes principales :

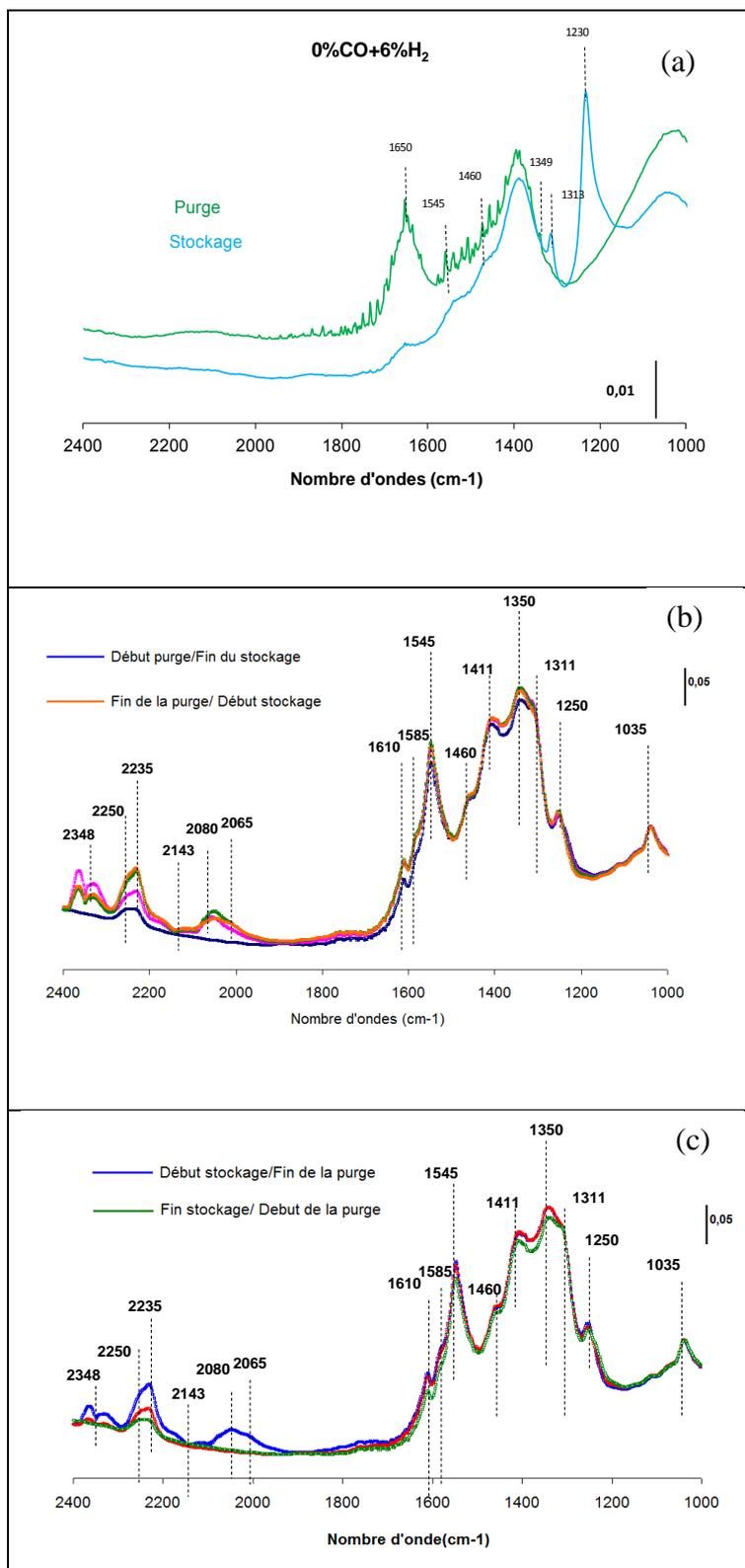
- Déstabilisation des espèces de nitrite/nitrate des différents sites et désorption des espèces  $\text{NO}_x$  en phase gaz
- Spill-over des espèces entre les sites de stockages et les métaux précieux
- Réduction des espèces par les réducteurs présents sur le métal précieux

La forte adsorption de CO sur les sites de métaux nobles empêche l'adsorption de NO puis son oxydation successive pour former  $\text{NO}_2$ . Les variations de composition de surface en Rh en régime cyclé où alternent des expositions sous atmosphère riche et pauvre peuvent également altérer les différentes fonctions du piège.

Szailer et al [11] ont montré qu'à basse température la présence d'espèces isocyanates sur le support empoisonnaient le catalyseur Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  par leur forte adsorption, d'autant plus que l'alumine représente un site de stockage important à basse température.

L'augmentation de la température de  $150^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$  puis à  $350^\circ\text{C}$  entraîne la désorption de CO illustrée par une diminution croissante des bandes CO sur Pt et Rh. Les espèces adsorbées sont également plus réactives comme les Figure 97 et Figure 98 semblent l'indiquer. Ceci est en corrélation avec l'analyse de la phase gaz discutée dans la première partie : l'efficacité de stockage du  $\text{NO}_x$  Trap augmentait avec la température.

A  $250^\circ\text{C}$ , les nitrites ioniques et monodentés sur alumine et sur baryum caractérisé par les bandes à  $1313$  et  $1230$  et  $1349\text{ cm}^{-1}$  présentes lors du stockage au cours des cycles effectués en présence d'hydrogène semble disparaître au détriment de l'apparition de bandes à  $1250$ ,  $1035$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques de la formation de nitrates sur alumine et sur baryum. En présence de monoxyde de carbone, le taux de recouvrement en oxygène est plus important et ceci favorise l'oxydation des nitrites en nitrates au cours du stockage des  $\text{NO}_x$ .



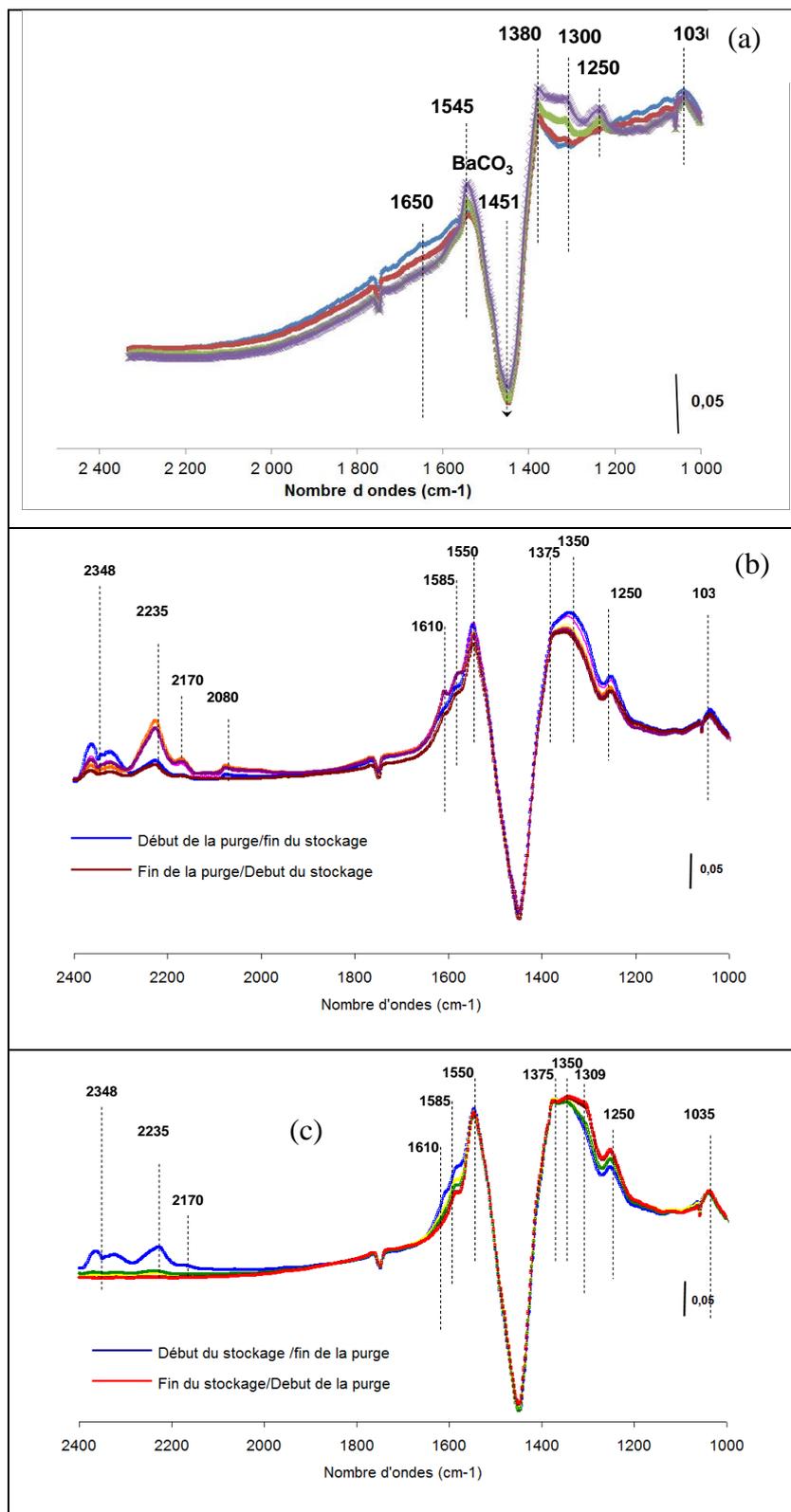
**Figure 97:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C obtenu après stabilisation des mesures a) pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub> Trap en présence de 6% d'hydrogène, b) pendant le stockage et c) pendant la purge en présence de 5% de CO: durée de stockage =120 secondes, Durée de purge = 60 secondes

A 350°C, la réactivité des espèces est beaucoup plus importante qu'à 150°C et 250°C. Les nitrates bidentés, monodentés sur alumine et baryum et à l'interface de l'alumine et du baryum sont formés pendant le stockage et leur intensité diminuent fortement pendant la purge. La réactivité de ces espèces semble être similaire à celle en présence d'hydrogène. Ce résultat nous montre qu'à 350°C, CO est capable de réduire les NO<sub>x</sub> stockés.

On observe également que l'adsorption de CO devient de moins en moins forte sur les métaux nobles pendant la purge à mesure que la température augmente (cf figure 93 et 94). A 350°C, la bande caractéristique du CO adsorbée sur métaux nobles entre 2080 et 2060 cm<sup>-1</sup> est quasiment absente pendant la purge. CO aussitôt activé sur le métal noble réagit avec les NO<sub>x</sub> stocké pour les réduire en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O mais également avec l'oxygène adsorbée pour former du CO<sub>2</sub>.

Les isocyanates adsorbés sur alumine sont également présents à 250°C et à 350°C. Absents à 150°C et 250°C, on observe à 350°C l'apparition d'une bande à 2170 cm<sup>-1</sup> ; Szailer et al [11] ont attribué cette bande à la présence d'isocyanates sur baryum.

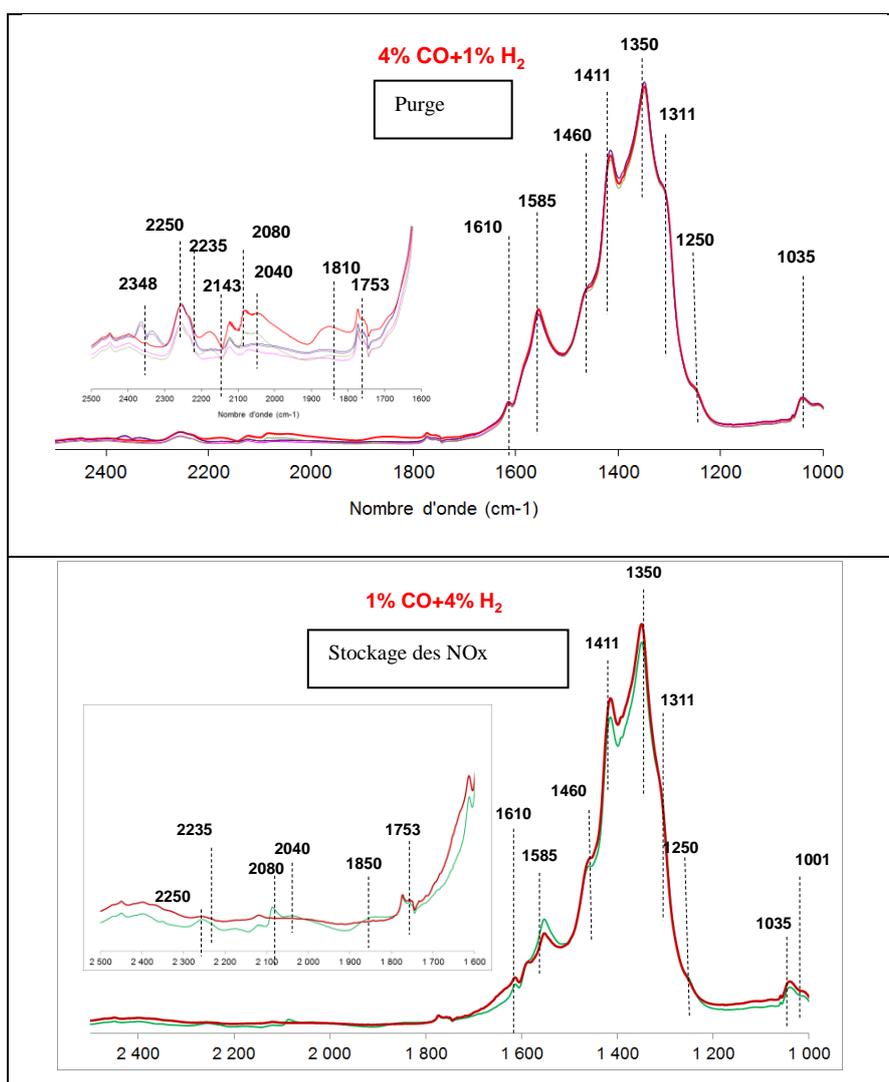
D'une façon générale, on observe que la réactivité des isocyanates augmente également avec la température. Ces espèces étaient stables à 150°C au cours des phases de stockage et de purge mais à 250°C et à 350°C ces espèces disparaissent complètement après le retour en atmosphère pauvre. Elles pourraient réagir avec l'oxygène présent dans la phase gaz et/ou les NO<sub>x</sub> pour former de l'azote et du CO<sub>2</sub>.



**Figure 98:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C obtenu après stabilisation des mesures pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub>Trap en présence de a)6% d'hydrogène, b) et c) 5%de CO: durée de stockage=120 secondes, Durée de purge= 60 secondes

### 4.3.2. En présence de H<sub>2</sub>+CO

Lorsque l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont tous les deux présents au moment de la purge, l'étude de la réactivité de la phase gaz a montré une amélioration de l'efficacité de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> au cours de la purge à toutes les températures. Parallèlement l'examen des spectres caractéristiques des espèces adsorbées montre des changements significatifs essentiellement liés à l'observation d'espèces nitrosyles qui n'ont pas été observé jusqu'à présent en absence d'hydrogène au cours de la purge.

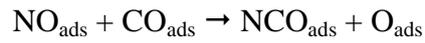


**Figure 99:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 150°C obtenu après stabilisation des mesures pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub>Trap en présence de 5% de CO: durée de stockage=120 secondes, Durée de purge= 60 secondes

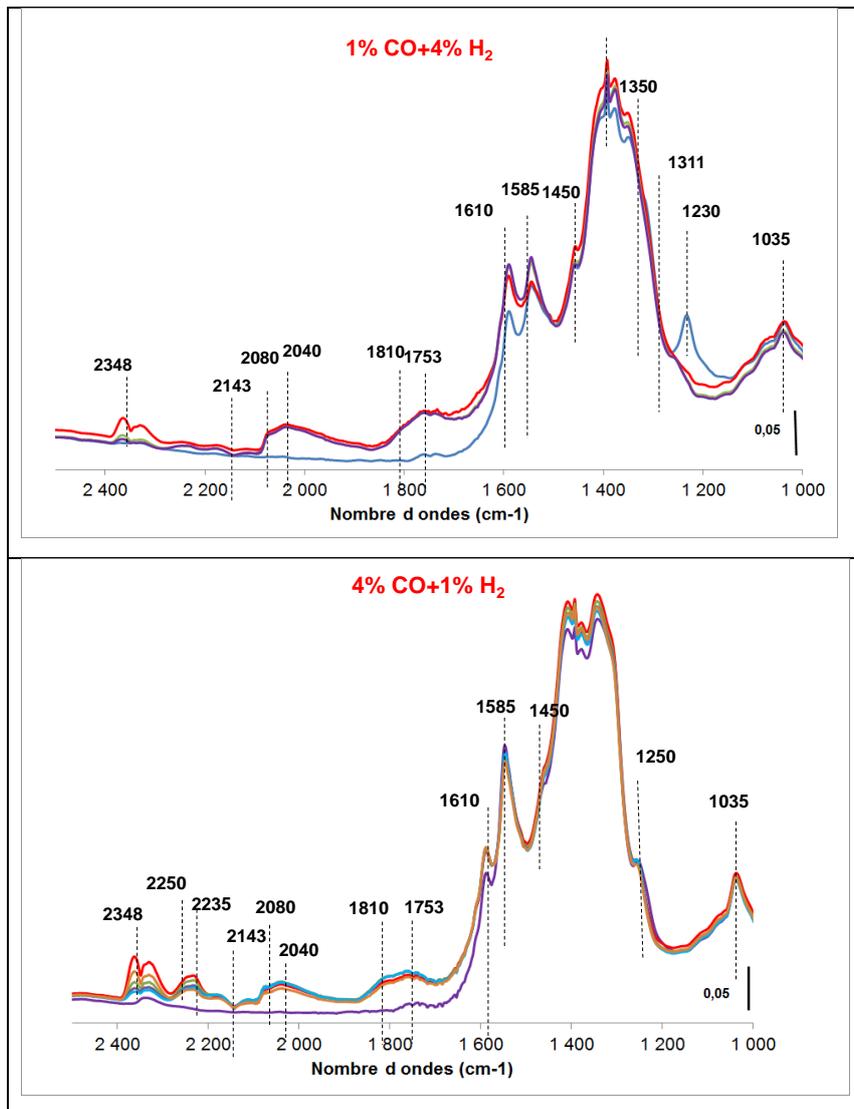
A 150°C, les essais en présence de H<sub>2</sub>+CO ont été réalisés après ceux en présence de 5% de CO. La surface du catalyseur n'étant pas complètement régénérée, on observe une accumulation de carbonates et de nitrates à la surface du catalyseur déjà discutée. Dans ces conditions la bande à 1230 cm<sup>-1</sup> n'apparaît pas, signifiant l'absence de nitrites et les NO<sub>x</sub> sont majoritairement présents sous la forme de nitrates. Les nitrites présents au départ sont progressivement oxydés en nitrates car la surface du catalyseur n'étant pas régénérée, le taux de recouvrement en O<sub>ads</sub> est important. On observe sur le spectre l'apparition de carbonates au cours de la purge. Les isocyanates sont également présents sur le spectre en présence de H<sub>2</sub> et de CO mais leur intensité diminue avec la concentration en CO. En présence de 1% de CO et 4% d'hydrogène, les bandes de vibrations des isocyanates sont quasiment absentes.

Les expériences ont été reproduites à 250°C en présence de CO et H<sub>2</sub> lors de la purge comme précédemment en proportions variables. Dans ces conditions de température, on obtient des informations spectrales différentes de celles extraites des spectres à 150°C. Examinons attentivement les spectres enregistrés au cours d'une purge en présence d'un excès de CO et de 1% d'hydrogène. Outre les espèces carbonates qui prédominent sur le support et les espèces CO discutées précédemment sur métaux nobles, on observe l'apparition de bandes IR supplémentaires entre 1700 et 1850 cm<sup>-1</sup> avec deux maxima diffus vers 1753 et 1810 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes n'ont pas été observées jusqu'à présent et sont attribuées à la présence d'espèces nitrosyles chargés négativement et neutre sur Pt ou Rh [18]. Leur présence d'une certaine manière montre leur relative stabilité. Les bandes IR caractéristiques des isocyanates sur le support apparaissent également distinctement.

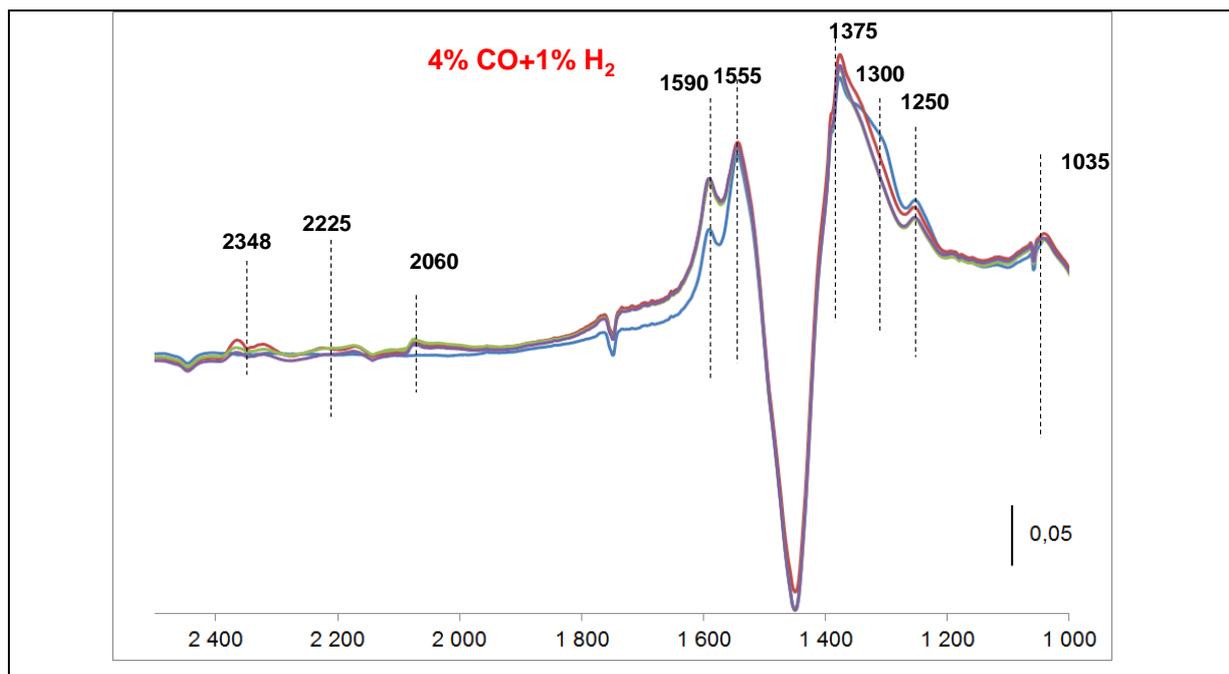
Dans le cas où la purge est maintenant effectuée en présence d'un excès d'hydrogène avec une quantité résiduelle de CO abaissée à 1% on constate l'apparition de la bande à 1230 cm<sup>-1</sup> en fin de purge. Parallèlement on observe la disparition des nitrosyles et carbonyles adsorbés sur les métaux nobles ainsi que les isocyanates. Mais le point le plus saillant est, sans doute, la disparition extrêmement rapide des espèces isocyanates en présence d'un excès d'hydrogène. Cette observation pourrait être reliée à leur hydrolyse en présence de l'eau formée au cours de la réduction des nitrates et/ou des nitrosyles en N<sub>2</sub>. Ainsi l'intervention d'une séquence différente de formation d'ammoniac via l'hydrolyse de NCO<sub>ads</sub> n'est pas complètement à exclure. Celle-ci serait en compétition avec l'hydrogénation successive de N<sub>ads</sub> par H<sub>ads</sub> jusqu'à la désorption d'ammoniac. Cette compétition pourrait dépendre de la composition de surface en intermédiaire adsorbé. Un recouvrement trop élevé en NO<sub>ads</sub> n'est pas favorable à la dissociation de NO<sub>ads</sub>. Dans ce cas l'étape suivante pourrait être promue :



Notons toutefois que les études n'ont pas été réalisées strictement dans les conditions réelles notamment en présence de vapeur d'eau qui peut agir différemment sur les cinétiques de ces différentes étapes.



**Figure 100:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C obtenu après stabilisation des mesures pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub>Trap en présence de 5% de CO: durée de stockage=120 secondes, Durée de purge= 60 secondes



**Figure 101:** Spectre du Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350°C obtenu après stabilisation des mesures pendant le stockage des NO<sub>x</sub> et la purge du NO<sub>x</sub>Trap en présence de 5% de CO: durée de stockage =120 secondes, Durée de purge = 60 secondes

A 350°C, en présence de 1% d'hydrogène, les nitrosyls disparaissent complètement nous indiquant que le taux de recouvrement en NO ads diminue. La réactivité globale des espèces adsorbées augmente et cela se traduit sur le spectre par une diminution importante des bandes comparé aux températures plus basses étudiées. Les isocyanates (2225 cm<sup>-1</sup>) sont présents également en très faible quantité es surface. L'eau étant présente puisque nous travaillons dans ces conditions en présence d'hydrogène, l'hydrolyse de ces espèces est favorisée et ceci explique la quasi-disparition de ces espèces isocyanates.

## 5. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre, le stockage et la réduction des  $\text{NO}_x$  en présence d'hydrogène et de monoxyde de carbone sur deux catalyseurs Pt-Rh/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'analyse simultanée des espèces en phase gaz et en phase adsorbée nous a permis de suivre l'évolution des produits et des espèces intermédiaires au cours des deux phases de fonctionnement du  $\text{NO}_x$ Trap.

Dans un premier temps, afin de pouvoir comprendre les résultats obtenus lors des tests effectués sur banc moteur, nous avons étudié dans nos conditions l'impact du rhodium. Afin de simplifier cette étude, nous avons effectué dans un premier temps une purge en présence d'hydrogène pur. Nos résultats nous montrent que les deux catalyseurs modèles stockent quasiment la même quantité de  $\text{NO}_x$  aux trois températures étudiées. Cependant, dans certaines conditions, le rhodium semble bénéfique au stockage des  $\text{NO}_x$ . Seul le monoxyde d'azote NO est mesuré en sortie du  $\text{NO}_x$ Trap au cours de la phase de stockage quelque soit la température et le catalyseur étudié. Nous n'avons pas observé de  $\text{NO}_2$  dans nos conditions. Il est donc difficile de conclure sur l'impact du rhodium sur l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  dans nos conditions au laboratoire avec une purge en présence de  $\text{H}_2$  seul.

Nous avons également observé une très bonne régénération du catalyseur en présence du rhodium. Ceci confirme les observations du banc moteur. Pour expliquer cette observation, nous avons analysé l'état de surface des catalyseurs au cours du stockage des  $\text{NO}_x$  et de la purge. La nature des espèces adsorbées essentiellement stockées sur le baryum et l'alumine au cours du stockage sont les mêmes sur les deux catalyseurs étudiés : Les  $\text{NO}_x$  sont stockés majoritairement sous formes de nitrites à  $150^\circ\text{C}$  et sous forme de nitrates à  $350^\circ\text{C}$ . A température intermédiaire  $250^\circ\text{C}$ , les nitrates et nitrites sont tous les deux présents.

La présence de rhodium n'impacte également pas la nature des espèces adsorbées. Il n'est pas possible d'en dire autant sur la quantité car la superposition importante des bandes ne nous a pas permis de faire une quantification des espèces adsorbées.

Lors de notre étude en laboratoire, nous n'avons à aucun moment observé de désorption des  $\text{NO}_x$  au cours de la purge : ce phénomène était pourtant très important sur banc moteur en absence de rhodium sur le catalyseur. Toutefois, nous avons pu observer l'évolution des différents produits de la réduction des  $\text{NO}_x$  en présence de  $\text{H}_2$  que sont  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$ . Tout comme au banc moteur, la formation de ces produits se fait en double pics pour des durées de

purge grandes et à mesure que l'on diminue la durée de la purge, on observe une évolution en un seul pic.

La quantité d'ammoniac formée au cours de la purge augmente avec la durée de la purge et la concentration d'hydrogène et est formé au cours des purges complètes. Les durées de purges qui conduisent à la formation d'ammoniac correspondent à un état de surface du catalyseur complètement nettoyé d'espèces nitrates et nitrites par l'hydrogène : ceci a mis en évidence la première voie de formation de  $\text{NH}_3$  à partir de l'hydrogénation des espèces adsorbées en présence d'hydrogène.

La présence de CO entraîne une perte importante de l'efficacité de stockage et de purge du  $\text{NO}_x$ Trap et ce surtout à basse température  $150^\circ\text{C}$ . CO inhibe fortement les réactions à basse température ( $150^\circ\text{C}$ ) : l'analyse des espèces adsorbées nous ont révélé une forte adsorption sur métaux nobles ainsi que la formation d'espèces isocyanates et de carbonates sur alumine et baryum. Les isocyanates sont très stables à  $150^\circ\text{C}$  et comme conséquence, nous n'observons pas de formation d'ammoniac à  $150^\circ\text{C}$  en présence de CO. Même quand l'on travaille avec un mélange  $\text{H}_2+\text{CO}$  à différents ratio,  $\text{NH}_3$  n'est pas formé.

L'augmentation que la température classiquement atténue l'inhibition de CO et la réactivité des espèces adsorbées augmente. A  $250^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ , nous avons mis en évidence la formation d'espèces isocyanates et cyanides stables à basse température et deviennent réactives. Il s'en suit la formation de  $\text{NH}_3$  qui augmente avec le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  et la durée de la purge: ceci a mis en évidence le deuxième mécanisme de formation de  $\text{NH}_3$  à savoir l'hydrolyse des isocyanates en présence de CO et  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 6. Références bibliographiques

- [1] J. Lynch, Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts, IFP, Editions Technip( 2003)
- [2] W.S.Epling, L.E.Campbell, A.Yezerets,N.W.Currier, J.E.Parks, Catalysis Reviews 46 (2004), 46, 163-245
- [3] R. Burch, J.P. Breen, F.Meunier, Applied Catalysis B Environmental. 39 (2002) 283-289
- [4] Nakamoto L, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, New York (1986)
- [5] K.I.Hadjiivanov, Catalysis Reviews-Science and Engineering 42 (2000) 71-144
- [6] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, and A. Kiennemann, Applied Catalysis B: Environmental 19 (1998) 209-219
- [7] K.I.Hadjiivanov, Vayssilov N., Advanced catalysis 47 (2002) 307
- [8] J.P.Breen, C.Rioche, R.Burch, C.Hardacre, F.C.Meunier ,Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007) 178-186
- [9] W.S. Epling,L.E.Campbell, A.Yezerets, N.Currier, J.E.Parks, Catalysis Reviews 46( 2004) 163-245
- [10] K.Kabin, R. Muncrief, M. Harold, Catalysis Today 96 (2004) 79-89
- [11] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Journal of Catalysis 239 (2006) 51-59
- [12] H.Abdulhamid, J.Dawody, E.Fridell, M.Skoglundh, Journal of Catalysis 244 ( 2006) 169-182
- [13] C. Binet, M. Daturi, Catalysis Today 70 (2001) 155-162
- [14] Bazin P, Thèse de doctorat , Caen (1998)
- [15] M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, M. Prettre, J. Catal. 29 (1973) 213.
- [16]F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, J. Catal.187 (1999) 493. Y.Su, M.D.Amiridis, Catalysis Today 96 (2004) 31-41
- [17]H. Mahzoul, L. Limousy, J.F. Brilhac, P. Gilot, J. Anal. Appl. Pyrol. 56 (2000) 179.]
- [18] P.Bazin, O.Saur, J.C Lavalley ,M.Daturi , Physical chemistry ,chemical physics 7 (2005) 187-194

## Conclusion générale

Le but de cette thèse était d'étudier la valorisation de l'hydrogène pour la réduction des NO<sub>x</sub> en moteur Diesel. Elle avait donc deux principaux objectifs :

- étudier la faisabilité du couplage d'un NO<sub>x</sub>Trap et d'un catalyseur SCR par l'étude des conditions de formation de l'ammoniac au cours de la purge d'un NO<sub>x</sub>Trap en présence d'un reformat (H<sub>2</sub>+CO),
- étudier l'impact du rhodium sur l'efficacité de stockage et de purge d'un NO<sub>x</sub>Trap.

Pour faire notre étude, nous avons entrepris deux différentes démarches expérimentales. La première concerne une étude sur banc moteur qui a permis d'étudier l'impact du rhodium sur l'efficacité du NO<sub>x</sub>Trap et d'évaluer des performances du couplage du NO<sub>x</sub>Trap avec un catalyseur SCR en conditions réelles de roulage du véhicule avec une purge réalisée par injection de reformat.

Nos résultats montrent que la présence du rhodium impacte fortement l'efficacité de stockage et de purge du NO<sub>x</sub>Trap. La quantité de NO<sub>x</sub> stockés par le NO<sub>x</sub>Trap dépourvu de Rh est supérieure à celle stockée sur le NO<sub>x</sub>Trap contenant ce métal. Cet avantage est contrebalancé par une désorption d'une partie des NO<sub>x</sub> stockés pendant la purge lorsque le NO<sub>x</sub>Trap ne contient pas de rhodium. La proportion de NO<sub>x</sub> désorbés dépend de la température du NO<sub>x</sub>Trap, de la quantité de réducteurs injectés pendant la purge et du débit de reformat. Les résultats obtenus nous ont également permis d'identifier les différents processus ayant lieu au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap :

- Oxydation des réducteurs en début de la purge par l'oxygène de l'OSC et l'oxygène résiduel dans le canning qui entraîne une augmentation de la température au sein du NO<sub>x</sub>Trap.
- Désorption de NO en phase gazeuse due à la présence des réducteurs et à la déstabilisation des nitrites et des nitrates.
- Réduction de NO en phase gaz par le platine et le rhodium, le rhodium étant plus efficace que le platine pour la réduction de NO en phase gaz.

Nous avons ensuite étudié la formation de l'ammoniac au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap en conditions réelles. Nos résultats montrent que la formation de ce produit est favorisée pour des durées de purge longues et des quantités de réducteur importante et pour des températures allant de 250 °C à 350 °C. Cependant, nous n'avons pas observé de formation de NH<sub>3</sub> à basse

température (180°C et 200°C). Ce résultat pourrait s'expliquer d'une part par la capacité d'adsorption du NO<sub>x</sub>Trap fortement réduite à 180°C et 200°C et d'autre part par un possible empoisonnement des sites de platine par CO dans le reformat lors de la purge.

L'ammoniac apparaît toujours avec un délai de quelques secondes comparées à la formation de N<sub>2</sub>O et à l'injection du reformat et apparaît au cours de la purge sous la forme d'un double pic lorsque la purge est longue.

Il a été possible d'exploiter la formation d'ammoniac au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap en y associant un catalyseur SCR. Les performances de ce système dépendent de la quantité d'ammoniac formé au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap et du stockage de celui-ci par le catalyseur SCR. L'efficacité est maximale pour des températures allant de 250 °C à 350 °C dans le NO<sub>x</sub>Trap et de 210 °C à 310 °C dans le catalyseur SCR.

Au-delà de 340 °C, l'oxydation d'une partie de l'ammoniac ou la faible capacité d'adsorption de l'ammoniac par le catalyseur SCR, entraîne une diminution des NO<sub>x</sub> réduits par catalyseur SCR. La durée de purge est essentielle pour l'efficacité du système car elle détermine la quantité de réducteurs apportée pendant la purge, celle-ci étant corrélée à la formation d'ammoniac. Néanmoins, un trop large excès de réducteurs entraîne une baisse d'efficacité qui pourrait être due à une inhibition des sites de réactions du catalyseur SCR.

Puis, au laboratoire, un micro-pilote a été mis en place afin de comprendre les mécanismes des réactions de stockage et de purge d'un NO<sub>x</sub>Trap par l'étude des espèces intermédiaires, en vue d'interpréter les essais réalisés au banc moteur. Nous avons montré la fiabilité de notre système opérando ainsi que son adaptabilité à l'étude des réactions catalytiques dans des conditions d'utilisation très proches de la réalité. En particulier, nous avons présenté ici la capacité d'appliquer notre système à l'analyse des différentes réactions de stockage et de réductions des NO<sub>x</sub> au cours du fonctionnement d'un NO<sub>x</sub>Trap.

Nous avons ainsi étudié les propriétés de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> sur deux catalyseurs modèles synthétisés au laboratoire que sont le Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'un mélange de H<sub>2</sub>+CO pour reproduire les conditions de purge par reformat du banc moteur. Les résultats de notre étude nous montrent que l'efficacité de stockage et de purge des catalyseurs ainsi que la nature des espèces adsorbées au cours de ces phases dépendent énormément de la nature du réducteur.

Nous avons également montré que le monoxyde de carbone était moins bon réducteur des NO<sub>x</sub> comparés à H<sub>2</sub>+CO et à l'hydrogène pur et surtout à basse température.

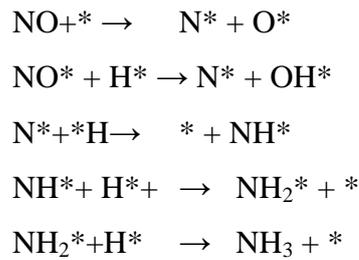
En présence d'hydrogène, les deux  $\text{NO}_x$ Trap présentent de bonnes propriétés de stockage aux trois températures. Grâce à l'analyse de la phase adsorbée, nous avons pu identifier les différents sites de stockage des nitrates et nitrites essentiellement sur Pt-Rh/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les sites de stockage sont des sites sur le baryum et des sites sur l'alumine et la nature de ces espèces stockées dépend énormément de :

- La température : la voie de stockage de  $\text{NO}_x$  via la formation des nitrites semble être prédominante à  $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  au cours d'un stockage d'une durée de 120 secondes tandis qu'à  $350^\circ\text{C}$  on observe uniquement la formation de nitrates sur alumine et sur baryum.
- La durée de stockage : lorsque l'on augmente la durée de purge de 120 secondes à 500 secondes, les nitrites sont les premières espèces à être formés à  $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ . Ces espèces stables à  $150^\circ\text{C}$  quelle que soit la durée de stockage sont cependant transformés en nitrates à mesure que la durée de stockage est prolongée à  $250^\circ\text{C}$ .
- La durée de la purge : l'analyse des espèces adsorbées au cours des variations de la durée de la purge nous a montré une accumulation des nitrates et des nitrites lorsque la durée de la purge diminue. La quantité d'hydrogène n'est pas suffisante et les espèces adsorbées ne sont pas complètement réduite pendant la purge : elles s'accumulent donc à la surface du catalyseur. A  $250^\circ\text{C}$  dans les conditions de durées de purges courtes, les nitrites s'oxydent progressivement en nitrates et s'accumulent à la surface du catalyseur.

Nous observons que la sélectivité en  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  au cours de la purge d'un  $\text{NO}_x$ Trap est similaire au mécanisme de formation de ces différents produits au cours de la réduction de NO par  $\text{H}_2$  sur les métaux nobles et est corrélée à la présence en surface du catalyseur des espèces adsorbées  $\text{H}^*$ ,  $\text{N}^*$  et  $\text{O}^*$ .

Les résultats obtenus dans ce cas sur la formation de  $\text{NH}_3$  sont similaires à ceux obtenus au banc moteur. En présence d'hydrogène seul, il ressort de l'étude de la réduction des  $\text{NO}_x$  après l'analyse de la phase gaz que la formation d'ammoniac augmente avec la durée de la purge, la concentration en  $\text{H}_2$  : la quantité d'ammoniac formé augmente avec la concentration en hydrogène, la température et est limitée par la quantité de  $\text{NO}_x$  stockée

En présence de  $\text{H}_2$  seul, la formation de  $\text{NH}_3$  est issue de l'hydrogénation successive des atomes d'azote N, eux même issus de la dissociation de NO sur les métaux nobles. Par ailleurs, l'augmentation du taux de recouvrement en hydrogène lorsque celui-ci se retrouve excès peut avoir un effet bénéfique sur la dissociation de NO.



Dans l'optique d'une meilleure compréhension des résultats obtenus au banc moteur, nous avons examiné l'impact de la présence de CO sur l'efficacité de stockage du NO<sub>x</sub>Trap et sur la réduction des NO<sub>x</sub> en NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>., afin de simuler les conditions de purge par injection de reformat en étudiant trois compositions relatives (H<sub>2</sub>/CO) aux températures considérées.

Nos résultats nous ont montré qu'en présence de monoxyde de carbone, on observe une perte des performances de stockage des NO<sub>x</sub> liée essentiellement à une mauvaise régénération du piège. L'altération de l'efficacité du piège en présence de CO augmente lorsque le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO présent pendant la purge et dépend de la température.

L'analyse de la surface du catalyseur dans ces conditions nous a montré qu'à 150°C, la présence de CO affecte les différentes fonctions de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub>: le métal noble, le matériau de stockage, le support. L'altération de l'efficacité du piège n'est pas due à la forte adsorption de CO sur les métaux nobles empêchant l'adsorption de NO et son oxydation successive en présence d'oxygène pendant le stockage et l'adsorption et la dissociation de NO pendant la purge. Grace à l'analyse des bandes de vibration caractéristiques de CO adsorbé sur métaux nobles on constate un enrichissement de surface en Rh au cours de la purge : Ceci suggère le rôle important du Rhodium majoritairement lors de la phase lors du cycle de régénération.

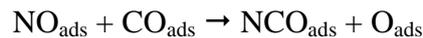
L'augmentation de la température classiquement atténue les processus d'inhibition. Dans ces conditions la désorption de CO sur les métaux nobles permettra de rendre les sites métalliques disponibles et entraîne une augmentation de la réactivité des espèces.

Nous avons également observé à la formation d'isocyanates sur les métaux nobles qui migrent ensuite sur le baryum et l'alumine. En absence d'eau, ces espèces stables à 150°C s'accumulent et inhibent le stockage sur alumine. Dans les mêmes conditions à 250°C et

350°C, elles sont plus réactives notamment en milieu pauvre où elles pourraient potentiellement réagir avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau.

En présence de H<sub>2</sub>+CO, nous avons observé la disparition extrêmement rapide des espèces isocyanates en présence d'un excès d'hydrogène et la présence d'espèces nitrosyles chargés négativement et neutre sur le Pt et Rh. Cette observation pourrait être reliée à l'hydrolyse des isocyanates en présence de l'eau formée au cours de la réduction des nitrates et/ou des nitrosyles par l'hydrogène.

Ainsi l'intervention d'une séquence différente de formation d'ammoniac via l'hydrolyse d'isocyanates NCO<sub>ads</sub> n'est pas complètement à exclure. Celle-ci serait en compétition avec l'hydrogénation successive de N<sub>ads</sub> par H<sub>ads</sub> jusqu'à la désorption d'ammoniac. Cette compétition pourrait dépendre de la composition de surface en intermédiaire adsorbé. Un recouvrement trop élevé en NO<sub>ads</sub> n'est pas favorable à la dissociation de NO<sub>ads</sub>. Dans ce cas l'étape suivante pourrait être promue :



Notons toutefois que les études n'ont pas été réalisées strictement dans les conditions réelles notamment en présence de vapeur d'eau qui peut agir différemment sur les cinétiques de ces différentes étapes.

Toutefois, cette étude nous permet de montrer que dans les conditions de banc moteur où l'eau est présente entre 5 et 10%, ces deux phénomènes contribuent largement à la formation de l'ammoniac au cours de la purge du NO<sub>x</sub>Trap quand celle-ci est réalisée par injection de reformat.

La sélectivité des différents produits en présence de CO est différente. A 150°C, la formation de NH<sub>3</sub> quel que soit le rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO. Dans ces conditions, la recombinaison des atomes d'azote adsorbés par réaction avec H<sub>ads</sub> pour former à NH<sub>3</sub> ne peut pas intervenir de façon significative et le protoxyde d'azote est le produit majoritaire. Le dioxyde de carbone est également formé à toutes les températures. Il est issu de l'oxydation de CO avec l'oxygène adsorbé. N<sub>2</sub>O est également formé en présence de CO et de H<sub>2</sub>+CO, et semble être le produit majoritaire en présence de CO uniquement à 150°C et 250°C. La formation de N<sub>2</sub>O diminue lorsque la température augmente.

