

UNIVERSITE LILLE 1

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

UFR de Chimie

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

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : « Molécules et Matière Condensée »

par

Sylvain GILLOT

**DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS SCR A BASE
DE VANADIUM THERMIQUEMENT STABLES EN VUE
D'UN COUPLAGE AVEC UN FILTRE A PARTICULES**

Thèse soutenue le 20 novembre 2015

Jury :

M. COURTOIS Xavier, Maître de conférences HDR, IC2MP, Poitiers, Rapporteur

M. DELAHAY Gérard, Directeur de Recherche CNRS, ICGM, Montpellier, Rapporteur

M. OCAMPO Fabien, Ingénieur R&D (Docteur), Solvay, Aubervilliers, Examineur

M. DATURI Marco, Professeur, Université de Caen, Examineur

M. GRANGER Pascal, Professeur, UCCS, Lille, Examineur

M. DUJARDIN Christophe, Professeur, UCCS, Lille, Examineur

M. DACQUIN Jean-Philippe, Maître de conférences, UCCS, Lille, Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier l'ANR pour son financement.

Je tiens également à remercier le Professeur Lionel Montagne, directeur de l'UCCS pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'adresse un grand merci à mon directeur de thèse le Professeur Pascal Granger pour ses remarques et conseils toujours pertinents, ses réunions très instructifs et son aide précieuse pour la rédaction de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier mon encadrant, le Docteur Christophe Dujardin, pour son aide tout au long de cette thèse et particulièrement sur le montage catalytique.

Le Docteur Jean-Philippe Dacquin m'a également soutenu tout au long de cette synthèse, notamment au niveau de la synthèse mais également des caractérisations et de la rédaction. Pour cela et bien plus je le remercie.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur aide et leur écoute au cours de ces années. Parmi ceux-ci, je remercie particulièrement le Professeur Rose-Noëlle Vannier et son équipe pour le don du solide $CeVO_4$ (voie solid-solid) dont les performances catalytiques prometteuses ont influencé la direction de cette thèse. Les études de l'acidité de la pyridine n'auraient pas été possibles sans l'entraide de Jean-Charles Morin, un grand merci, notamment pour le pastillage.

Je remercie les rapporteurs et membres du Jury pour leur sérieux et leur contribution qui a été fortement utile à la compréhension des résultats de cette thèse.

Un remerciement sincère à ma chérie, Sylvie, dit ma Sousou, pour son soutien et pour avoir supporté mes sautes d'humeur durant ces derniers mois.

Pour finir, je remercie mes amis et ma famille qui sont tout pour moi.

SOMMAIRE

Introduction générale	13
PARTIE I : Etude bibliographique	17
I.1. Le moteur Diesel et son contexte environnemental	21
I.1.1. Le moteur Diesel	21
I.1.2. Les différents polluants automobiles	23
<i>I.1.2.1. Les NO_x</i>	24
<i>I.1.2.2. Les protoxyde d'azote (N₂O)</i>	26
<i>I.1.2.3. Les particules</i>	26
<i>I.1.2.4. Les hydrocarbures imbrûlés</i>	27
<i>I.1.2.5. Le monoxyde de carbone</i>	27
<i>I.1.2.6. Les oxydes de soufre SO_x (SO₂ et SO₃)</i>	27
I.1.3. Réglementation européenne	28
I.2. Les différentes techniques d'élimination des hydrocarbures, du CO et des suies	29
I.2.1. Catalyseurs d'oxydation (DOC)	29
I.2.2. Le Filtre à Particules (FAP)	30
I.3. Les différentes techniques d'élimination des NO _x	32
I.3.1. La technologie EGR	32
I.3.2. La technologie Piège à NO _x (ou NO _x -Trap)	34
I.3.3 La technologie NH ₃ -SCR	36
I.3.4. Couplage catalyseur NH ₃ -SCR/ FAP	38
I.4. Les catalyseurs actifs en urée-SCR pour source mobile	39
I.4.1. Les zéolithes	39
<i>I.4.1.1. Réactivité de la formulation catalytique optimisée</i>	39
<i>I.4.1.2. Mécanisme réactionnel</i>	42

1.4.1.3. <i>Limites des catalyseurs</i>	45
1.4.1.4. <i>Optimisation hydrothermale des catalyseurs existants</i>	46
1.4.2. $V_2O_5-WO_3/TiO_2$	46
1.4.2.1. <i>Réactivité de la formulation catalytique optimisée</i>	46
1.4.2.2. <i>Mécanisme réactionnel</i>	48
1.4.2.3. <i>Limites du catalyseur</i>	50
1.4.3. Catalyseurs à base de cérine	51
1.4.3.1. <i>Catalyseurs à base de MnO_x/CeO_2</i>	51
1.4.3.2. <i>Catalyseurs à bas de CeO_2-ZrO_2</i>	53
1.4.3.3. <i>Catalyseurs V_2O_5/CeO_2</i>	56
1.5. Un catalyseur peu connu en $déNO_x$: $CeVO_4$	59
1.5.1. <i>Généralités</i>	59
1.5.2. <i>Activité de $CeVO_4$ en $déNO_x$</i>	60
1.6. Conclusion	62
1.7. Références	65

PARTIE II : Techniques expérimentales **77**

II.1. Préparation des catalyseurs	81
II.2. Les techniques de caractérisation des propriétés massiques	82
II.2.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)	82
II.2.2. Le Couplage Microscopie Electronique à Balayage (MEB)-sonde EDS	83
II.2.3. La Spectroscopie Raman	84
II.2.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	85
II.2.5. La Spectrométrie par Fluorescence X	85
II.2.6. La Réduction en Température Programmée (H_2 -TPR)	86
II.3. Les techniques de caractérisation des propriétés de surface	87
II.3.1. La Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayon X (SPX)	87
II.3.2. La physisorption d'azote	90

II.3.3. La Désorption en Température Programmée (pyridine-TPD)	92
II.4. Conditions de l'étude de la réaction catalytique	93
II.4.1. Conditions de réaction et composition du mélange réactionnel	93
II.4.2. Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction	94
II.4.3. Protocole expérimentale pour l'étude de la réaction	95
II.4.4. Analyse quantitative de la composition des effluents gazeux	96
II.5. Références	98

PARTIE III : Performances des catalyseurs de référence en réduction catalytique sélective des NO_x par NH₃ 99

III.1. Introduction	103
III.2. Description des catalyseurs de référence et conditions d'étude de la réduction catalytique des NO _x	103
III.2.1. Composition des catalyseurs	103
III.2.2. Conditions d'étude de la réaction	104
III.3. Activité des catalyseurs de référence	105
III.3.1. Activité des catalyseurs après vieillissement hydrothermal à 600°C	105
III.3.2. Catalyseur "oxydes mixtes"	107
III.3.3. Catalyseur "zéolite"	110
III.3.4. Influence de la température de vieillissement sur les performances catalytiques des références "oxydes mixtes et "zéolite"	113
<i>III.3.4.1. Influence de la température de vieillissement sur les performances en fast-SCR</i>	114
<i>III.3.4.2. Influence de la température de vieillissement sur les performances en NO₂-SCR</i>	116
<i>III.3.4.3. Influence de la température de vieillissement sur les performances en standard-SCR</i>	117
III.4. Conclusion	119
III.5. Références bibliographiques	121

PARTIE IV : Etude des propriétés catalytiques de CeVO₄ en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac 125

CHAPITRE I : Influence des conditions de pH lors de la synthèse hydrothermale de CeVO₄ 131

IV.1. Introduction	131
IV.2. Synthèse et caractérisations physicochimiques	132
IV.2.1. Description des étapes du protocole de synthèse	132
IV.2.2. Caractérisation physicochimiques des phases CeVO ₄ avant et après vieillissement hydrothermal à 600°C	134
IV.2.2.1. <i>Propriétés structurales et morphologie des catalyseurs CeVO₄</i>	134
IV.2.2.2 <i>Etude de la réductibilité des solides CeVO₄</i>	140
IV.2.2.3. <i>Propriétés surfaciques</i>	141
IV.3. Influence du pH de synthèse de CeVO ₄ sur les propriétés catalytiques	150
IV.4. Comparaison des propriétés physico-chimiques et catalytiques	153
IV.5 Références bibliographiques	156

CHAPITRE II : Influence du vieillissement hydrothermal sur les propriétés catalytiques de CeVO₄ 159

IV.1. Introduction	159
IV.2. Influence d'un vieillissement thermique doux (500°C) sur les performances catalytiques en NH ₃ -SCR	160
IV.2.1. Etude des propriétés catalytiques	160
IV.2.2 Caractérisations physico-chimiques	168
IV.2.2.1. <i>Etude des propriétés structurales et morphologiques</i>	168
IV.2.2.2. <i>Etude de la réductibilité des catalyseurs CeVO₄</i>	171
IV.2.3. Caractérisations de surface	172
IV.2.3.1. <i>Physisorption d'azote à -196°C</i>	172
IV.2.3.2. <i>Analyse de surface par XPS</i>	174
IV.2.3.3. <i>Mesure de l'acidité de surface par adsorption de pyridine</i>	175

IV.2.4. Corrélation entre propriétés physicochimiques et catalytiques	178
IV.3. Influence de la température du vieillissement thermique sur les performances catalytique de CeVO ₄ en NH ₃ -SCR	182
IV.3.1. Caractérisations massiques	183
IV.3.1.1. <i>Etude structurale et morphologique</i>	183
IV.3.1.2. <i>Réductibilité après vieillissement à 850°C</i>	189
IV.3.2. Caractérisations de surface	191
IV.3.2.1. <i>Physisorption d'azote à -196°C</i>	191
IV.3.2.2. <i>Analyse de surface par XPS</i>	192
IV.3.2.3. <i>Acidité de surface de CeVO₄ vieilli à 850°C</i>	195
IV.3.3. Performances catalytiques de CeVO ₄ vieilli à 850°C	197
IV.3.4. Corrélations entre propriétés physicochimiques et catalytiques	199
IV.4. Références bibliographiques	201
Conclusion	205

PARTIE V : Etude de l'effet de l'ajout de tungstène sur les propriétés catalytiques de CeVO₄ **207**

CHAPITRE I : Impact de l'ajout de tungstène sur les propriétés physicochimiques de CeVO₄ **213**

V.1. Introduction	213
V.2. Synthèse hydrothermale des solides CeV _{1-x} W _x O ₄	213
V.3. Caractérisations massiques	215
V.3.1. Diffraction des rayons X	215
V.3.1.1. <i>Solides non vieillis</i>	216
V.3.1.2. <i>Solides vieillis à 600°C</i>	217
V.3.1.3. <i>Solides vieillis à 850°C</i>	218
V.3.2. La spectroscopie Raman	220
V.3.2.1. <i>Solides non vieillis</i>	221
V.3.2.2. <i>Solides vieillis à 600°C</i>	221

V.3.2.3. Solides vieillis à 850°C	223
V.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs $CeV_{1-x}W_xO_4$	223
V.4.1. H ₂ -TPR sur les solides vieillis à 600°C	224
V.4.2. H ₂ -TPR sur les solides vieillis à 850°C	225
V.5. Caractérisations de surface	226
V.5.1. Surface spécifique	226
V.5.2. Analyse de la composition de surface par Spectroscopie XPS	227
V.5.2.1. Analyse de Ce	228
V.5.2.2. Analyse de V et O	230
V.5.2.3. Analyse de W	231
V.5.2.4. Analyse semi-quantitative des solides de type $CeV_{1-x}W_xO_4$	234
V.5.2.5. Composition de surface et globale des solides de type $CeV_{1-x}W_xO_4$	237
V.5.3. Etude de l'adsorption et la thermodésorption de la pyridine	238
V.6. Discussion	242
V.7. Références	243

CHAPITRE II : Performances catalytiques des oxydes mixtes $CeV_{1-x}W_xO_4$ en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac **245**

V.1. Introduction	245
V.2. Conditions d'étude de la réaction	245
V.3. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 600°C	247
V.3.1. Etude de la SCR en condition « fast » : NO/NO _x = 0,5	247
V.3.2. Etude de la SCR en condition « NO ₂ » : NO/NO _x = 3/10	248
V.3.3. Etude de la SCR en condition « standard » : NO/NO _x = 1	249
V.3.4. Comparaison de l'activité de $CeV_{0.95}W_{0.05}O_4$ avec le catalyseur de référence « oxydes mixtes » après un vieillissement hydrothermal à 600°C	250
V.4. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 850°C	252

V.4.1. Etude de la SCR en condition « fast » : $\text{NO}/\text{NO}_x = 0,5$	252
V.4.2. Etude de la SCR en condition « NO_2 » : $\text{NO}/\text{NO}_x = 3/10$	254
V.4.3. Etude de la SCR en condition « standard » : $\text{NO}/\text{NO}_x = 1$	255
V.4.4. Comparaison de l'activité de $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ avec le catalyseur de référence «oxydes mixtes» après un vieillissement hydrothermal à 850°C	256
V.4.5. Comparaison avec l'activité des catalyseurs issus de la littérature	258
V.4.5.1. Comparaison avec $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2$	258
V.4.5.2. Comparaison avec $\text{CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$	259
V.5. Discussion	261
V.6. Références	262
Conclusion	263
Conclusion générale	265

Introduction générale

La préservation de l'environnement est devenue une priorité dans notre société. La législation impose des seuils d'émission de polluants issus de l'activité anthropique de plus en plus restrictifs. La pollution atmosphérique induite par les gaz de combustion de moteurs de véhicules automobiles ne fait pas exception. Le meilleur rendement des moteurs Diesel permet de limiter les quantités de CO₂ émis, réduisant ainsi les émissions de gaz à effet de serre par rapport aux véhicules ayant un moteur à essence. Cependant, les véhicules Diesel sont responsables d'une part importante des émissions de polluants nocifs, notamment les oxydes d'azote (NO_x). En l'occurrence, le transport routier est le principal responsable du rejet global des NO_x, avec une proportion de plus de 50% du total des gaz émis (1) (Figure 1) (même si les efforts des constructeurs automobiles avec la mise en œuvre de systèmes de post-traitement de plus en plus sophistiqués ont permis une réduction importante de leurs émissions depuis une dizaine d'année (2)).

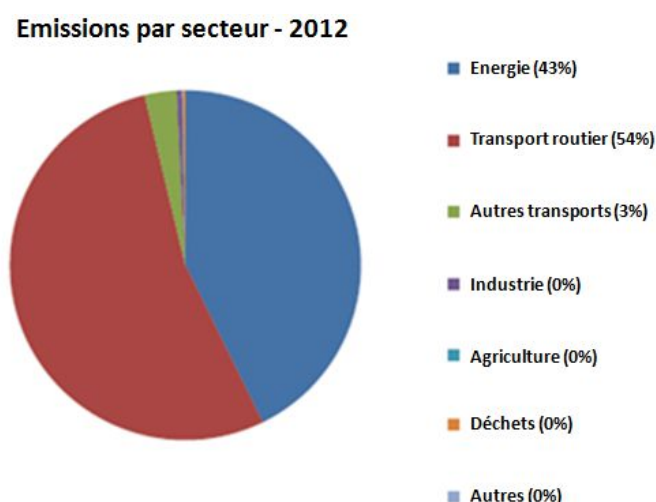


Figure 1: Emissions des NO_x dans l'atmosphère en 2012 en France par secteur (1).

Afin de satisfaire des normes environnementales de plus en plus sévères, des systèmes de dépollution complexes pour le traitement simultané des NO_x, des hydrocarbures et des suies ont été mis en place, souvent coûteux et susceptibles de réduire les performances du moteur. Outre ces aspects économiques et financiers, l'addition de ces compartiments de dépollution entraîne un encombrement important de la ligne de dépollution.

Afin de répondre à cette problématique, le projet UREENOX avait pour objectif de développer un système de dépollution complet incorporant le catalyseur de réduction

catalytique sélective des NO_x par l'urée implanté dans la porosité du filtre à particule (FAP) d'un véhicule léger (VL) ou lourd (PL). Cette nouveauté permettrait un gain de place, d'argent et simplifierait le post-traitement de véhicules équipés d'un moteur Diesel (le FAP et compartiment de NH_3 -SCR nécessitent d'être placés idéalement le plus en amont possible dans la ligne de dépollution pour une efficacité optimale) par suppression du compartiment réservé exclusivement au catalyseur de NH_3 -SCR. L'imprégnation du catalyseur SCR dans la porosité du FAP nécessite la maîtrise de nombreux paramètres. L'un d'eux concerne les cycles de régénération active du FAP afin de brûler les suies piégées. Ceux-ci entraînent des exothermes importants avec localement des températures pouvant atteindre 1000°C . Dans ces conditions, le catalyseur SCR incorporé peut subir une dégradation importante de ses propriétés catalytiques. Les propriétés hydrodynamiques du système peuvent également être perturbées.

L'objectif de cette étude est centré sur la mise au point de nouvelles phases actives thermiquement stables qui soient capables de maintenir leurs performances catalytiques après un vieillissement hydrothermal à haute température correspondant à des conditions sévères.

Ce mémoire est organisé en six chapitres :

- La partie I résume l'état de l'art en présentant brièvement les caractéristiques de fonctionnement d'un moteur Diesel, les polluants émis à l'échappement, la réglementation. Les différents systèmes classiques de dépollution seront abordés, tout particulièrement la technologie NH_3 -SCR. Les avancées scientifiques portant sur les catalyseurs présentant un intérêt en NH_3 -SR seront exposées. Le dernier point de cette étude bibliographique portera sur la stabilisation de V^{5+} sous la forme de CeVO_4 , solide peu étudié en NH_3 -SCR jusqu'à présent.
- La partie II constituera la partie expérimentale où les principes des méthodes de caractérisation et méthodologies adoptées seront exposés. Le dispositif pour l'étude de la réaction catalytique, les techniques d'analyse des effluents gazeux et les protocoles expérimentaux y seront également décrits.
- La partie III se concentrera sur la caractérisation des performances catalyseurs industriels après vieillissements dans différentes conditions expérimentales définies par le rapport NO/NO_2 . Les informations extraites serviront de référence.
- La partie IV sera consacrée à l'étude de CeVO_4 . L'influence du pH de préparation sur les propriétés physicochimiques et catalytiques sera traitée dans un premier chapitre. De la même manière, l'étude de l'influence de la température de vieillissement sera traitée dans un deuxième chapitre.

- La partie V s'intéressera à l'amélioration des performances catalytiques de CeVO_4 par ajout de tungstène. Le premier chapitre sera donc consacré aux changements physicochimiques apportés par l'addition de ce dopant tandis que le deuxième chapitre portera sur l'activité des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$. Les performances catalytiques de la meilleure formulation catalytique seront confrontées à celles du catalyseur de référence "oxyde" et également à celles de solides issues de la littérature.

- Ce mémoire sera clôturé par une conclusion générale qui confrontera et résumera les différents résultats et leurs interprétations issues des chapitres précédents.

PARTIE I: Etude bibliographique

SOMMAIRE

PARTIE I : Etude bibliographique	17
I.1. Le moteur Diesel et son contexte environnemental	21
I.1.1. Le moteur Diesel	21
I.1.2. Les différents polluants automobiles	23
<i>I.1.2.1. Les NO_x</i>	24
<i>I.1.2.2. Les protoxyde d'azote (N₂O)</i>	26
<i>I.1.2.3. Les particules</i>	26
<i>I.1.2.4. Les hydrocarbures imbrûlés</i>	27
<i>I.1.2.5. Le monoxyde de carbone</i>	27
<i>I.1.2.6. Les oxydes de soufre SO_x (SO₂ et SO₃)</i>	27
I.1.3. Réglementation européenne	28
I.2. Les différentes techniques d'élimination des hydrocarbures, du CO et des suies	29
I.2.1. Catalyseurs d'oxydation (DOC)	29
I.2.2. Le Filtre à Particules (FAP)	30
I.3. Les différentes techniques d'élimination des NO _x	32
I.3.1. La technologie EGR	32
I.3.2. La technologie Piège à NO _x (ou NO _x -Trap)	34
I.3.3 La technologie NH ₃ -SCR	36
I.3.4. Couplage catalyseur NH ₃ -SCR/ FAP	38
I.4. Les catalyseurs actifs en urée-SCR pour source mobile	39
I.4.1. Les zéolithes	39
<i>I.4.1.1. Réactivité de la formulation catalytique optimisée</i>	39
<i>I.4.1.2. Mécanisme réactionnel</i>	42
<i>I.4.1.3. Limites des catalyseurs</i>	45
<i>I.4.1.4. Optimisation hydrothermale des catalyseurs existants</i>	46

I.4.2. $V_2O_5-WO_3/TiO_2$	46
<i>I.4.2.1. Réactivité de la formulation catalytique optimisée</i>	46
<i>I.4.2.2. Mécanisme réactionnel</i>	48
<i>I.4.2.3. Limites du catalyseur</i>	50
I.4.3. Catalyseurs à base de cérine	51
<i>I.4.3.1. Catalyseurs à base de MnO_x/CeO_2</i>	51
<i>I.4.3.2. Catalyseurs à bas de CeO_2-ZrO_2</i>	53
<i>I.4.3.3. Catalyseurs V_2O_5/CeO_2</i>	56
I.5. Un catalyseur peu connu en $déNO_x$: $CeVO_4$	59
<i>I.5.1. Généralités</i>	59
<i>I.5.2. Activité de $CeVO_4$ en $déNO_x$</i>	60
I.6. Conclusion	62
I.7. Références	65

I.1. Le moteur Diesel et son contexte environnemental

I.1.1. Le moteur Diesel

Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne. Il fonctionne en 4 temps.

La phase d'admission correspond à l'entrée de l'air dans la chambre de combustion. Le deuxième temps se réfère à la compression mécanique de l'air précédemment introduit dans le cylindre. La pression imposée porte la température vers 600°C (3). L'avant dernier temps appelé « combustion et détente » est initialisé par l'introduction du gazole en proportion désirée. Sitôt le carburant injecté, celui-ci s'enflamme presque instantanément. En brûlant, la pression et la température augmentent fortement, repoussant le piston, ce qui fournit la force de travail. L'échappement des gaz brûlés vers la ligne de dépollution constitue le dernier temps.

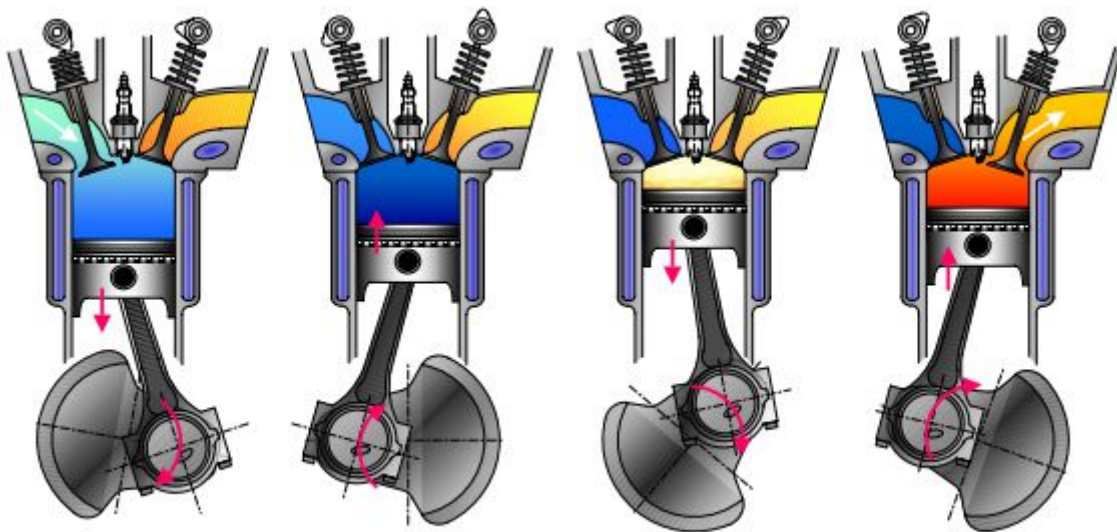


Figure 2 : fonctionnement du moteur Diesel (4).

Les mélanges gazeux des moteurs sont caractérisés par le rapport massique air/carburant, c'est-à-dire la proportion comburant/ carburant du mélange explosif. Alors qu'un moteur essence à allumage commandé fonctionne à la stœchiométrie, c'est-à-dire à un rapport massique air/carburant de l'ordre de 14,7; le moteur Diesel, quant à lui, travaille avec un excès d'air, soit un mélange gazeux dit pauvre avec un rapport massique air/carburant typiquement compris entre 20 et 40.

Compte tenu de ses conditions de fonctionnement, le moteur Diesel présente des avantages par rapport à son homologue essence. La *Figure 3* montre que les gaz d'échappement issus de la combustion du gazole contiennent moins d'hydrocarbures imbrûlés et moins de CO (mélange pauvre). Il est à noter que les carburants ULS (Ultra Low Sulphur Diesel), distribués depuis quelques années (5) (6) contiennent très peu de soufre ($S < 10\text{ppm}$). L'utilisation d'un véhicule Diesel permet également une réduction des émissions de CO_2 de 10% (pour 1L consommé) par rapport au moteur essence (7). L'avantage de ce moteur est aussi économique avec un gain de consommation en carburant. Son rendement moteur supérieur (42% pour un moteur Diesel contre 36% pour un moteur essence) en est l'une des raisons principales (8).

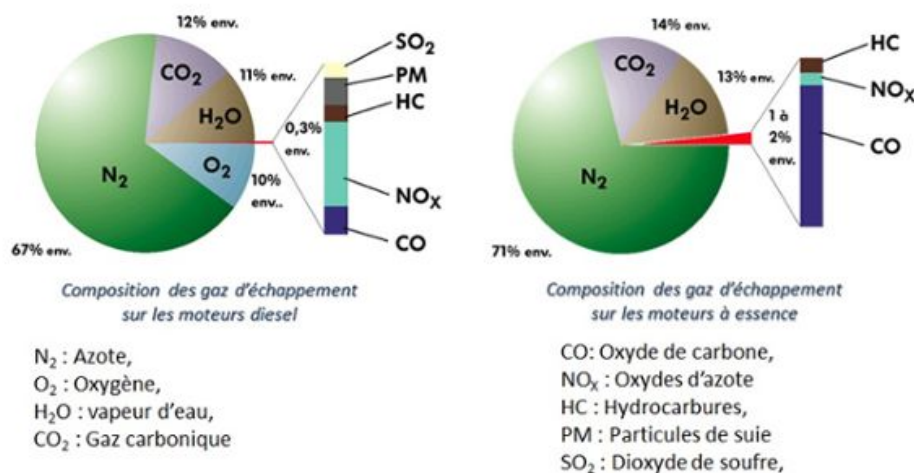


Figure 3: Composition classique des gaz d'échappement de moteurs Diesel et essence (9).

La technologie Diesel présente toutefois des inconvénients. Le mélange pauvre, ainsi que les températures élevées d'auto-inflammation dans la chambre de combustion favorisent une formation de NO_x (« NO thermique ») plus importante (10) (plus de 2 fois plus importante comparée à un moteur essence). Un autre problème provient de l'homogénéité imparfaite du mélange air/carburant, ce qui crée des points froids qui ne s'auto-enflamment pas ou peu. Ces conditions sont favorables à la formation de particules.

La température des gaz d'échappement d'un véhicule Diesel léger évolue de 100-150°C lors du démarrage jusqu'à 400°C (Figure 4) (11), voir 450°C sur autoroute si l'on considère que le cycle moteur US06 est peu représentatif de la conduite à grande vitesse (12).

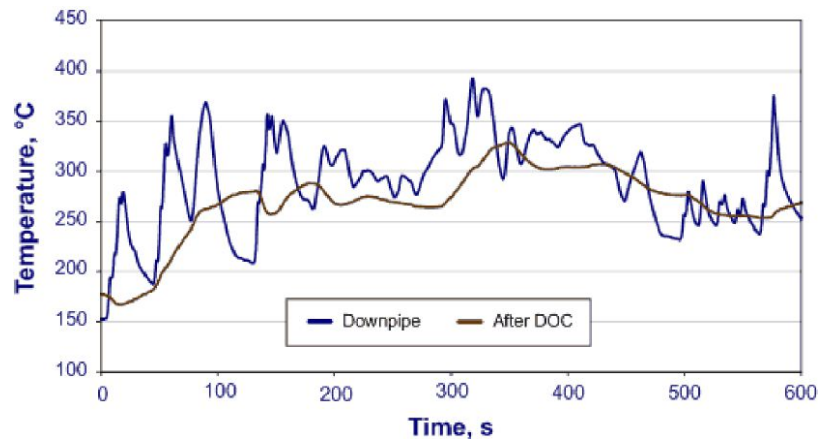


Figure 4 : Profil de température en sortie moteur mesuré sur une voiture Chevrolet 2002 GM Silverado avec un moteur Isuzu Duramex 6,6L (Diesel) (cycle US06) (11).

La pollution émise est fortement liée à la vitesse du véhicule. Dans ce rapport ministériel de 2012 (13), les émissions de NO_x, CO et particules d'un véhicule Diesel léger répondant à la norme Euro 4 sont ainsi multipliées par 3 pour une conduite évoluant de 50 à 110km/h. Les systèmes de dépollution doivent donc être performants à haute vitesse. A l'opposé, au démarrage, certains catalyseurs de dépollution présents en sortie moteur, sont à températures trop faibles (<200°C) pour pouvoir éliminer efficacement les polluants (14).

I.1.2. Les différents polluants automobiles

Les principaux polluants provenant de moteurs Diesel sont les NO_x et les particules. Même si certains polluants tels que CO ou les hydrocarbures sont en concentration limitée par rapport aux gaz d'échappement d'un véhicule essence, ils sont toutefois présents en quantité suffisante pour avoir un impact sur la santé.

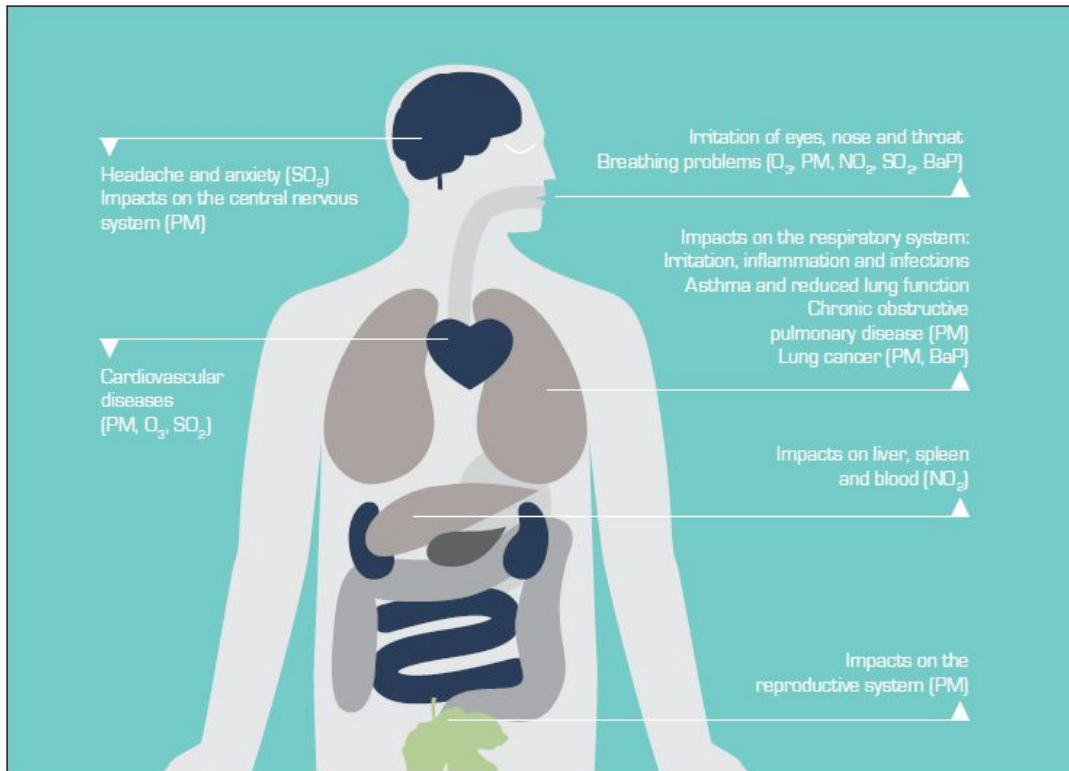
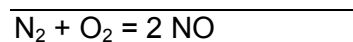


Figure 5 : Impact des principaux polluants automobiles sur la santé (15).

I.1.2.1. Les NO_x

Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont regroupés sous l'appellation NO_x . En Europe, le transport est responsable d'environ 45% des émissions de NO_x . On peut toutefois noter une diminution de ces rejets (15) (moins 30% entre 2002 et 2011 en Europe).

Au sein de la chambre de combustion où règnent des températures supérieures à $2000^\circ C$, l'oxygène et l'azote (4) (16), réagissent ensemble pour former le monoxyde d'azote (à partir de $1950^\circ C$ (17)). Le mécanisme de cette réaction, décrit par Zeldovich (18) est le suivant:



Il s'agit d'un mécanisme radicalaire. Le NO formé est appelé « NO thermique » car sa formation augmente rapidement avec la température.

Parallèlement au «NO thermique », le « fuel NO_x » (oxydation de l'azote provenant du carburant) et le « Prompt NO_x » (réaction de l'azote de l'air avec les radicaux libres

carbonés conduisant à la formation de composés organiques azotés qui s'oxydent finalement en NO sous l'action de O₂) peuvent se produire. Toutefois, le NO formé provient majoritairement du mode de formation « NO thermique ».

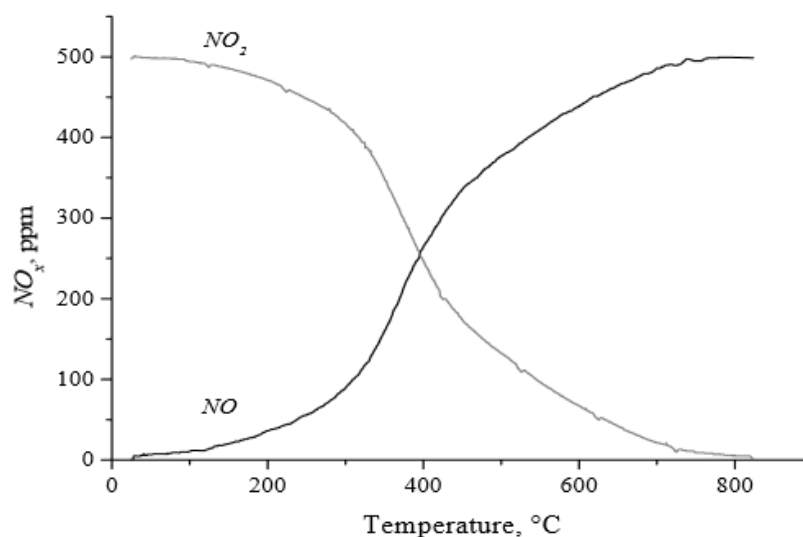


Figure 6: Equilibre thermodynamique entre NO et NO₂ d'un gaz contenant 500ppm de NO₂, 5% de O₂ et 10% d'eau (19).

Comme le montre la Figure 6, la thermodynamique impose majoritairement la formation de NO à haute température. A l'échappement, la température diminue fortement et l'équilibre thermodynamique est déplacé en faveur de la formation de NO₂ à pression atmosphérique. La cinétique d'oxydation de NO en NO₂ est toutefois lente (20) (21), moins de 20% des NO_x sont généralement présent sous forme NO₂ dans la ligne d'échappement (22). Il faut toutefois considérer que certains dispositifs de dépollution, tels que le DOC (catalyseur d'oxydation Diesel) favorisent l'oxydation de NO en NO₂ (23). Une fois NO rejeté dans l'atmosphère, l'oxydation de NO est quasi-complète (provoquée par la forte concentration en dioxygène et une température inférieure à celle de la ligne de dépollution).

Le dioxyde d'azote (en équilibre avec son dimère N₂O₄, présent en dessous de 158°C (24)) est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire. Une exposition prolongée entraîne une diminution des capacités pulmonaires (25) et favorise l'hyperréactivité bronchique. Les oxydes d'azote participent à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone et concourent au phénomène des pluies acides, facteur d'eutrophisation (15).

La limite d'exposition de NO₂ en Europe est fixée à 200 µg/m³ par heure (40 µg/m³ par an) (15) et le seuil létal est de 132 mg/m³ par heure (26). NO quant à lui est 5 fois moins toxique que NO₂ (24). Il altère la fonction respiratoire par diminution du pouvoir oxygénateur du sang en se fixant sur l'hémoglobine.

I.1.2.2. Le protoxyde d'azote (N₂O)

Le protoxyde d'azote est peu toxique pour les êtres humains. Dans le transport, il provient de réactions indésirables au niveau du catalyseur SCR. Du point de vue de l'environnement, le protoxyde d'azote est un puissant gaz à effet de serre. Son pouvoir de réchauffement global (PRG) est de 310, c'est-à-dire 310 fois le PRG du CO₂ qui sert de référence (PRG CO₂ = 1) (27).

I.1.2.3. Les particules

Les particules sont classées suivant leur taille, PM_{2.5} (Particulate Matter) désignant les particules de moins de 2,5 µm tandis que PM₁₀ désigne celle de plus de 10 µm. La dangerosité des particules dépend de leur composition, notamment des éléments adsorbés, dont certains sont cancérigènes ou toxiques (hydrocarbures aromatiques cycliques, SO_x (Cf. Figure 7). Il semblerait que les véhicules poids lourds émettraient des particules constituées à majorité de sulfates et de carbones organiques (23) (Cf. Figure 7). L'autre facteur de dangerosité est la taille des particules. Plus celles-ci sont petites, plus elles pénètrent profondément dans l'organisme au niveau des poumons, ces particules pouvant même atteindre le système sanguin. Les PM_{2.5} sont donc beaucoup plus dangereuses que les PM₁₀. Leur incorporation dans l'organisme est responsable de problèmes cardiovasculaires et respiratoires avec un risque de cancer des poumons (15).

Un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une exposition maximale de 25 µg/m³ par jour pour les PM_{2.5} contre 50 µg/m³ par jour pour les PM₁₀ (28).

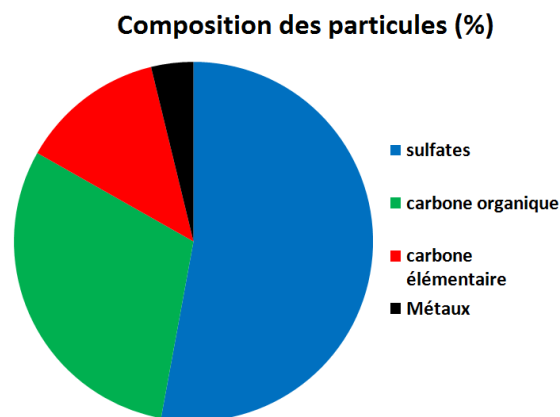


Figure 7 : Composition des particules après un cycle de 16 heures d'un moteur poids lourd US de 2007 (23).

I.1.2.4. Les hydrocarbures imbrûlés

Les hydrocarbures (HC) sont issus de la combustion incomplète du carburant. Une exposition chronique de longue durée peut entraîner une dégénérescence cérébrale et cancers (souvent provoqués par les hydrocarbures aromatiques cycliques tels que le benzène, toluène...) (15). Ils sont cependant éliminés en grande partie par le catalyseur d'oxydation (DOC : Diesel Oxidation Catalyst).

I.1.2.5. Le monoxyde de carbone

Les émissions de CO résultent d'une combustion incomplète en régime riche (déficit d'oxygène). Le CO est toxique pour l'Homme car il réduit la capacité de transport de l'oxygène dans le sang (affinité avec l'hémoglobine 200 fois supérieure à celle de l'oxygène). Cela peut créer des maux de tête, des vertiges ou à doses plus fortes une déficience d'oxygénation des organes vitaux (29). En cas d'exposition prolongée à des niveaux élevés en milieu confiné ce polluant peut avoir un effet asphyxiant mortel. La limite d'exposition décidée par les directives européennes est fixée à 10 mg/m³ pour 8 heures (15) tandis que ce composé est évalué comme mortel à partir de 3680 mg/m³ par heure (30). Toutefois, comme pour les hydrocarbures, la présence d'un DOC permet d'éliminer la majorité de ce polluant.

I.1.2.6. Les oxydes de soufre SO_x (SO₂ et SO₃)

Les SO_x proviennent de l'oxydation du soufre présent dans le carburant. Il peut entraîner des problèmes respiratoires. La toxicité de SO₂ adsorbé sur des particules PM2.5 est accrue et peut également causer des maladies cardiovasculaires (15). Ce gaz est corrosif et peut endommager le moteur et la ligne d'échappement (corrosion des circuits de recirculation des gaz d'échappement, du cylindre et des pistons...). Les SO_x peuvent également désactiver partiellement certains catalyseurs de dépollution en s'adsorbant fortement sur les sites actifs notamment sous forme de sulfates. Une régénération à haute température du catalyseur est alors nécessaire. Les SO_x ont également un impact sur les écosystèmes marins et forestiers car ils sont responsables des pluies acides (avec les NO_x) (31).

Il faut toutefois modérer l'impact de SO₂ par les progrès réalisés par les états européens et les compagnies de raffinage sur la teneur en soufre du Diesel. De nos jours,

les carburants Diesel disponibles contiennent généralement moins de 10 ppm de soufre (5) (6).

I.1.3. Réglementation européenne

La mobilisation du pouvoir politique en Europe a été beaucoup plus tardive qu'aux Etats Unis, en particulier dans l'état de Californie ou au Japon. La première réglementation date du début des années 1990 avec l'introduction de la norme Euro 1 pour les véhicules légers et Euro I pour les véhicules lourds. Les dernières réglementations Euros sont entrées récemment en application (1^{er} septembre 2014 pour Euro 6) (1^{er} janvier 2014 pour Euro VI) (Tableau 1 et Tableau 2). Ces dernières réglementations insistent fortement sur la limitation des rejets de NO_x (50% et 80% de rejets en moins demandé pour les véhicules légers et lourds par rapport à Euro 5 et Euro V respectivement).

Tableau 1: Limites des émissions de polluants issus de moteurs Diesel (g/kWh) pour les poids lourds fixées par les normes Euros (Euro I à Euro VI) (32).

Normes	Textes de référence (directives)	Dates de mise en application	NOx (g/kWh)	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	Particules (g/kWh)
Euro 0	88/77	01-10-1990	14,4	11,2	2,4	-
Euro I	91/542 (A)	01-10-1993	9	4,9	1,23	0,36
Euro II	91/542 (B)	01-10-1996	7	4	1,1	0,15
Euro III	1999/96	01-10-2001	5	2,1	0,66	0,13
Euro IV	1999/96	01-10-2006	3,5	1,5	0,46	0,02
Euro V	199/96	01-10-2009	2	1,5	0,46	0,02
Euro VI	Règlement (CE) n°595/2009	31-12-2013	0,4	1,5	0,13	0,01

Tableau 2: Limites des émissions de polluants issus de moteurs Diesel (g/km) pour les véhicules légers fixées par les normes Euros (Euro 1 à Euro 6).

Normes	Dates de mise en application	NOx (g/km)	CO (g/km)	HC+NOx (g/km)	Particules (g/km)
Euro 1	07/1992	-	2,72	0,97	0,14
Euro 2	01/1996	-	1,00	0,70	0,08
Euro 3	01/2000	0,50	0,64	0,56	0,05
Euro 4	01/2005	0,25	0,50	0,30	0,025
Euro 5	09/2009	0,18	0,50	0,23	0,005
Euro 6	09/2014	0,08	0,50	0,17	0,005

I.2. Les différentes techniques d'élimination des hydrocarbures, du CO et des suies

I.2.1. Catalyseur d'oxydation (DOC)

Les catalyseurs d'oxydation ou DOC (Diesel oxidation Catalyst) ont été utilisés tardivement pour les véhicules Diesel. La première application d'un DOC date 1989 et a été introduite par le constructeur Volkswagen. Il faudra attendre la norme Euro 2 (1996) pour voir se généraliser la mise en place de cette technologie (33). Le DOC devint ensuite un équipement standard pour les véhicules légers et de moyenne cylindrée dès Euro 3 (2000). Le rôle de ce catalyseur d'oxydation est d'éliminer les hydrocarbures imbrûlés et CO en sortie moteur. Le catalyseur utilisé est généralement constitué d'un métal précieux (Pd, Pt...) dispersé sur un support oxyde.

Outre l'élimination des HC et de CO, ce système présente d'autres avantages : les réactions d'oxydation par l'oxygène à la surface du catalyseur sont exothermiques. Un changement dans les conditions moteur ou une post-injection en carburant (34) peuvent conduire à un mélange plus riche (plus de CO et HC) ce qui permet d'augmenter la température en sortie du DOC et d'atteindre une température suffisante pour régénérer le filtre à particules (FAP). En plus de son impact sur la dépollution des HC et de CO, le DOC permet également d'oxyder une partie des particules (20% à 50%) (35) (36). Enfin, son pouvoir oxydant est suffisant pour transformer une fraction de NO en NO₂ (35), ce qui favorise fortement la réduction ultérieure des NO_x sur le catalyseur NH₃-SCR situé en aval du DOC (grâce à la réaction « fast-SCR » facilitée pour un rapport molaire NO/NO₂ = 1). La

formation accrue de NO_2 favorise également l'élimination des particules dans le FAP, NO_2 étant un meilleur oxydant que O_2 .

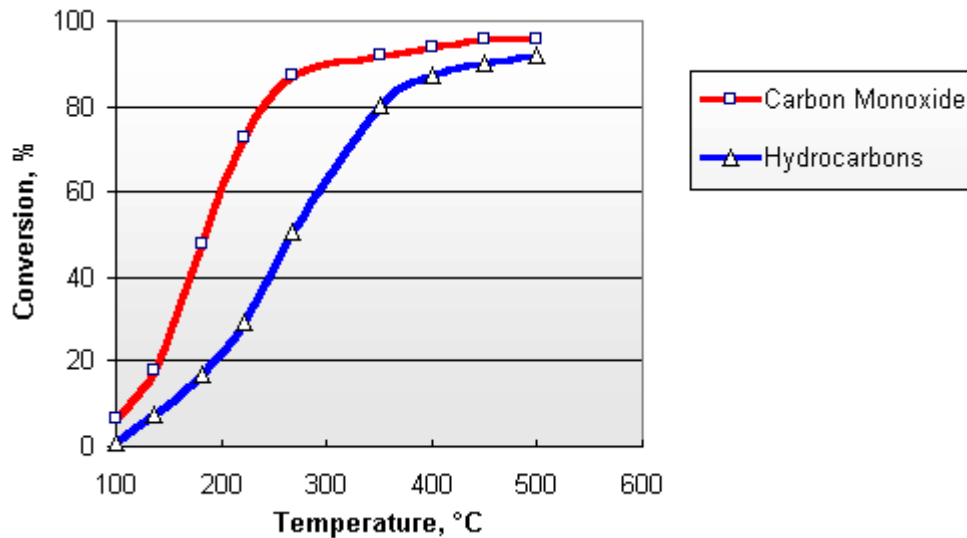


Figure 8: Activité du catalyseur d'oxydation "Nett" sur le monoxyde de carbone et les hydrocarbures en sortie moteur (35).

La Figure 8 représente l'activité en oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures sur le catalyseur commercial «Nett». La température de démarrage du catalyseur est de 250°C (50% d'élimination des HC et de 80% pour le CO) avec une conversion des HC et CO de 90% dès 400°C. Certains catalyseurs permettent d'élargir le domaine de conversion vers les plus basses températures (37) (75% des HC et 90% du CO convertis dès 275°C pour le catalyseur AZ développé par "Engine Control Systems"). Toutefois, les catalyseurs DOC utilisés dans le transport ne présentent une activité intéressante (également en oxydation de NO) que dès 250°C. Le DOC est donc placé le plus en amont possible dans la ligne d'échappement afin d'atteindre rapidement son maximum d'efficacité.

1.2.2. Le filtre à particules (FAP)

Le filtre à particules est composé d'une céramique structurée en milliers de petits canaux poreux (dit en nid d'abeille). Les canaux du nid d'abeille sont bouchés alternativement en entrée et en sortie afin de forcer le passage des gaz à travers les parois poreuses et retenir les particules. Les FAP utilisés sont constitués de cordiérite ou de carbure de silicium (SiC). L'accumulation des suies entraîne une surpression détectée à

l'aide de capteurs de pression à l'entrée et en sortie du filtre. Lorsque la différence de pression devient trop importante, l'information fournie par le capteur est transmise à un organe de régulation qui va commander une post-injection de carburant pendant quelques minutes ou modifier les conditions de fonctionnement du moteur de façon à augmenter la température à entrée du FAP (34). L'exotherme générée au cours de l'oxydation sur le DOC de l'excès de HC et CO injectés va surchauffer les gaz à l'entrée du FAP et activer la combustion des suies et particules retenues dans la porosité du filtre. La température d'inflammation des suies est de 600-650°C (38). Pour abaisser ce seuil, Peugeot PSA a incorporé pour la première fois en 2000 un additif au carburant à base de cérium sur la Peugeot 607 (breveté par Peugeot). Cet additif est incorporé au carburant lors de l'étape de régénération du FAP (*Figure 9b*) (39), ce qui permet d'éliminer les particules dès 450°C (*Figure 9a*) (40) (41). D'autres options ont été étudiées dont une consistant à déposer des matériaux précieux (platine, palladium...) directement dans le pain du filtre. Toutefois la régénération d'un filtre à particules non additivé demande des températures plus élevées qui sont difficilement atteignables pour une conduite exclusivement citadine. Quoiqu'il en soit, les FAP sont très performants, ils éliminent plus de 95% des particules piégées.

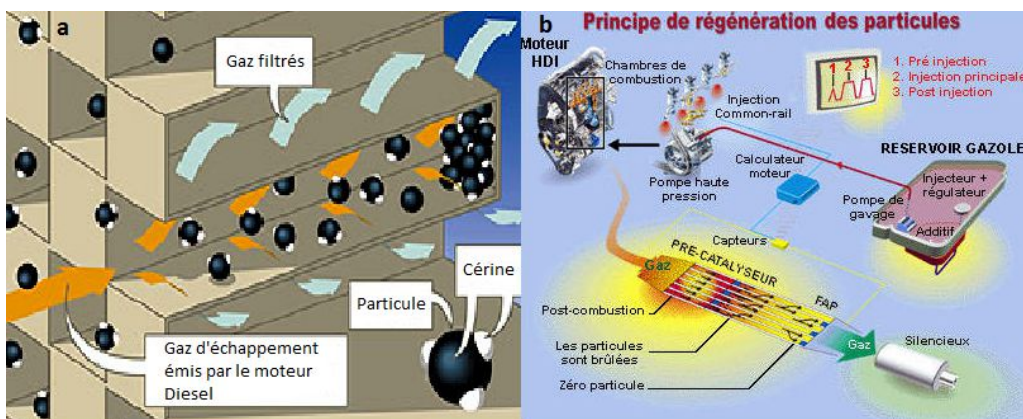


Figure 9 : Principe du filtre à particules (avec additif cérine) (a) et de sa régénération (b) (41).

Notons que lors de l'étape de régénération du filtre, la combustion des suies est exothermique et les températures résiduelles peuvent atteindre 1000°C, jusqu'à 1050°C selon cette étude réalisée en banc moteur (42). La problématique de déposer un catalyseur SCR sur les parois du FAP stable dans ces conditions de fonctionnement n'est donc pas trivial.

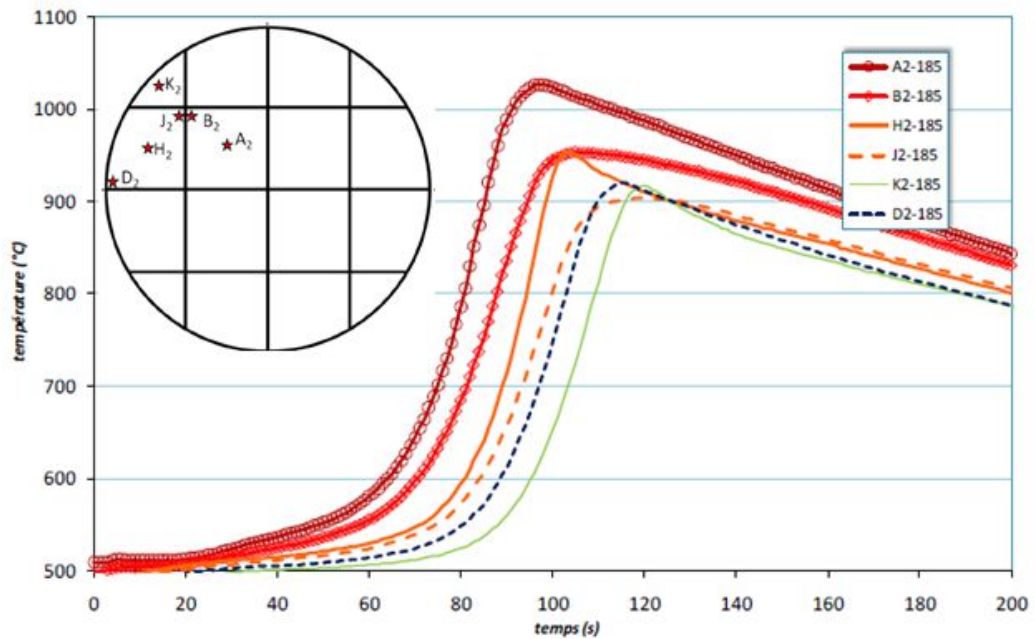


Figure 10: exotherme d'un filtre à particules SiC lors de sa régénération lors d'une étude effectuée en banc moteur. Les capteurs de températures se situent à 185mm de l'amont du FAP (42).

I.3. Les différentes techniques d'élimination des NO_x

I.3.1. La technologie EGR

Pour bien comprendre la technologie EGR (Exhaust Gas Recirculation), il est essentiel de bien comprendre les différentes étapes de la combustion. Lorsque le carburant est introduit dans le cylindre, celui-ci s'enflamme presque instantanément. Durant les premiers instants de l'injection, il existe de nombreuses zones où la concentration en oxygène est basse (homogénéité du mélange non optimale). C'est dans ces zones que les particules se forment. Lorsque la combustion se propage, la concentration en oxygène augmente (phénomène de diffusion), ainsi que la température, ce qui permet l'oxydation de la majorité des suies. Hors, lorsque la température dépasse les 1950°C, la formation des NO_x est accélérée (17). La Figure 11 schématise ce déroulement.

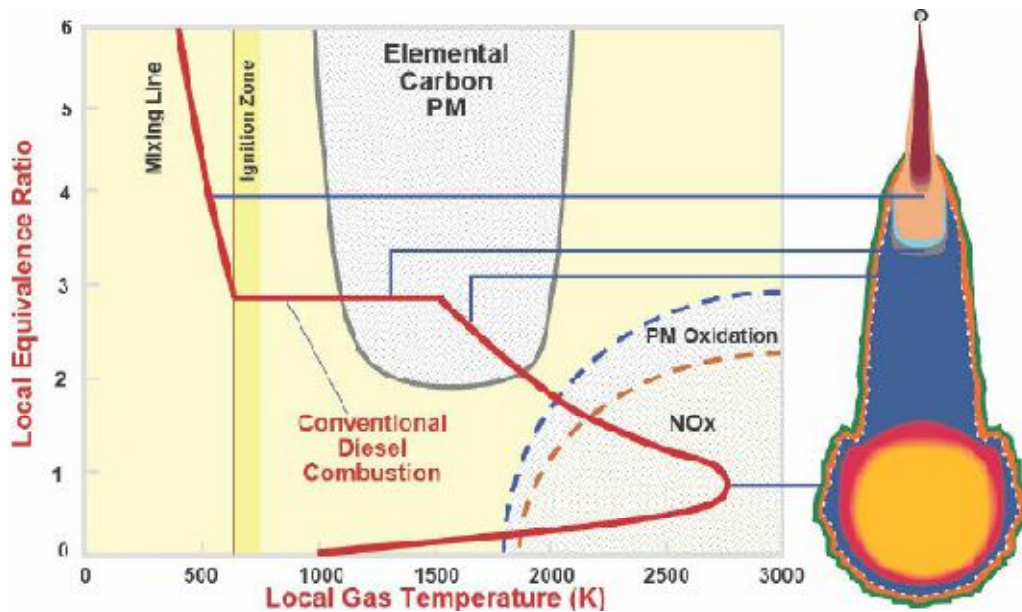


Figure 11 : Conditions de formation des suies et NO_x lors de la combustion d'un moteur Diesel (17).

La technologie EGR consiste à maîtriser la concentration en oxygène et la température lors de la combustion. Pour se faire, une partie des gaz d'échappement est réinjectée dans le cylindre lors de la phase d'admission de l'air afin d'abaisser la teneur en oxygène (principe illustré par la Figure 12). Lorsque le carburant est injecté, la combustion est ralentie et se déroule à plus basse température du fait de la raréfaction en oxygène. Le seuil des 1950°C n'est pas franchi, peu de NO_x sont formés (d'autant plus que la teneur en oxygène est abaissée).

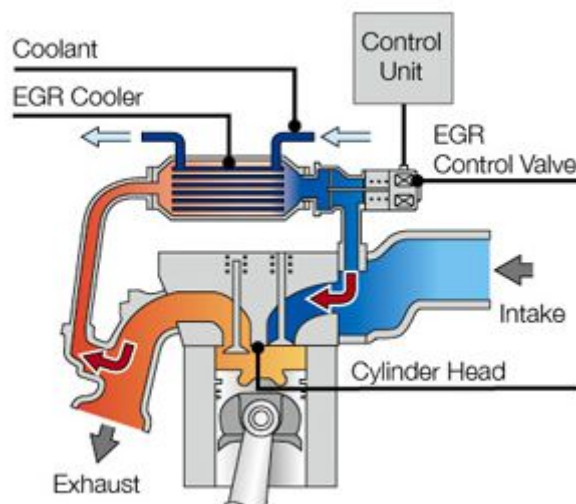


Figure 12: Principe du système EGR (43).

Cependant, cette technique a tendance à favoriser la formation des suies, du fait de l'appauvrissement en oxygène (44). Si la température ne dépasse pas 1450°C, les suies ne peuvent pas être oxydées. Le défi des constructeurs est donc de trouver le meilleur compromis entre la formation de NO_x et celle des particules (44). La technologie EGR doit donc être optimisée en fonction des multiples conditions de fonctionnement du moteur. Un autre point à prendre en compte est la baisse des performances du moteur causée par la plus faible température de combustion (45). Le dernier point négatif concerne l'encrassement de la vanne EGR par les suies qui peuvent à terme la bloquer en position ouverte ou fermée conduisant à une surconsommation importante en carburant ou une dépollution limitée.

Malgré ces défauts, la technologie EGR s'est généralisée ces dernières années, en raison de son coût peu élevé et d'une réduction substantielle des émissions de NO_x de l'ordre de 80% (46). Cependant, à l'heure actuelle, ce système seul ne permet pas d'atteindre les objectifs fixés par Euro 6 (et VI) en termes d'émission de NO_x. La mise sur le marché des derniers véhicules s'accompagne souvent d'un système EGR (en association avec un piège à NO_x ou un catalyseur de NH₃-SCR (47).

1.3.2. La technologie Piège à NO_x (ou NO_x-Trap)

Ce procédé, développé initialement par Toyota en 1994 (48) (49) s'appuie sur les capacités de stockage en nitrate de catalyseurs comprenant un élément alcalino-terreux. Le catalyseur le plus connu est constitué d'une phase d'oxyde de barium et de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) (50) dispersés sur support alumine. Le NO_x-trap permet une réduction des NO_x au minimum de 80% jusqu'à un maximum atteignant plus de 90% (51) (52). Le fonctionnement de ce procédé comprend 2 cycles alternatifs illustrés sur la *Figure 13*.

- En milieu pauvre, correspondant au cycle du moteur Diesel, le métal noble oxyde NO en NO₂. Une fois formé, NO₂ est stocké au contact de l'oxyde de baryum (BaO) sous forme nitrate (53) (54) (55).



- Ensuite, un second cycle très court (quelques secondes) consiste à basculer en milieu riche en injectant un excès de carburant dans la chambre de combustion ou en changeant les conditions de combustion. Il s'en suit un relargage de polluants réducteurs : HC, CO et H₂. Avec ces nouvelles conditions en mélange appauvri en oxygène, les nitrates se décomposent en NO_x qui vont ensuite réagir au contact des

métaux nobles. Les NO_x sont alors réduits en N_2 sous l'action des réducteurs du milieu (56).

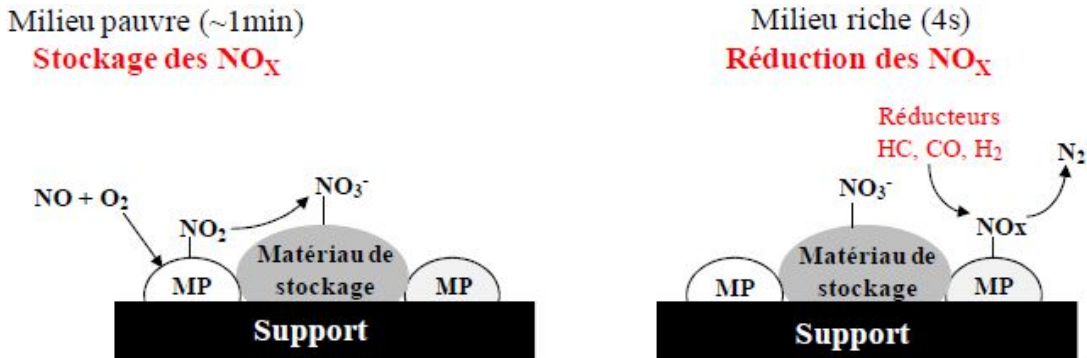
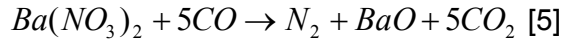
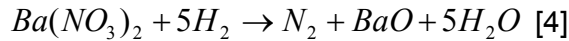


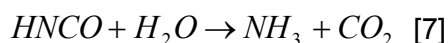
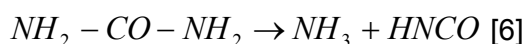
Figure 13: Principe de la technologie NO_x -trap (50).

Cette technique présente certaines contraintes :

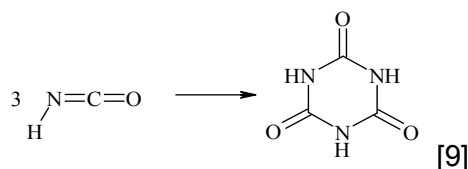
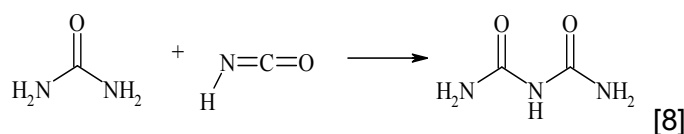
- Elle nécessite un système élaboré afin de contrôler la durée des purges (réduction des NO_x) et la proportion de carburant introduit pour chaque étape.
- Lors des cycles de régénération du catalyseur, le moteur est peu efficace, il y a donc une pénalité sur la consommation de carburant.
- Le soufre présent dans le carburant s'oxyde en SO_3 et empoisonne le catalyseur par formation de sulfate de baryum. Le sulfate de baryum reste stable, même lors des phases de purge. Son élimination exige une purge à haute température (600°C) en milieu riche.
- Durant le cycle de purge, la conversion des NO_x est optimale sur une plage de température étroite : 250°C à 450°C (57) ce qui nécessite un capteur de température et un contrôle rigoureux des conditions moteur. Lors des premiers kilomètres parcourus ou en conditions de conduite lente ce système est peu efficace.
- Le dernier point négatif correspond au coût du catalyseur causé par la présence de métaux précieux (à hauteur de 1% massique).

I.3.3. La technologie NH₃-SCR

L'ammoniac est utilisé depuis des décennies sur les sources fixes pour son pouvoir réducteur afin de limiter l'émission de composés toxiques azotés (58). Cependant, son utilisation directe pour les véhicules n'est pas envisageable dû à son risque d'inflammation et à sa toxicité. En revanche, un de ses précurseurs, l'urée, ne présente pas de dangers particuliers. C'est pourquoi l'incorporation d'un réservoir contenant une solution d'urée concentrée est généralement préférée. Après avoir pulvérisé le volume désiré dans la ligne d'échappement, l'urée se décompose thermiquement en ammoniac avec libération d'acide isocyanique (réaction [6]). Une seconde étape, plus lente, permet de libérer une seconde molécule d'ammoniac par hydrolyse de l'acide isocyanique (réaction [7]) (59) :

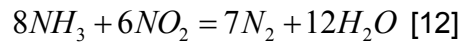
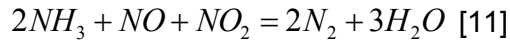
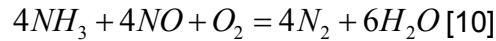


La réaction d'hydrolyse de l'acide isocyanique lente peut engendrer des réactions concurrentes non désirées causant une altération des propriétés du catalyseur.



De plus, la décomposition totale de l'urée en ammoniac demande une température minimale de 180°C à l'entrée du catalyseur et un temps de résidence de l'urée suffisant (60). L'incorporation d'adblue (solution de 32,5% massique d'urée dans l'eau), très largement utilisé, gèle à -11°C (61), ce qui pourrait retarder le démarrage du traitement anti-NO_x par temps de grand froid. La quantité d'urée à injecter dépend de la concentration en NO_x et de la vitesse des flux gazeux en sortie moteur. La pulvérisation en fines gouttelettes et le débit injecté d'Adblue doivent être maîtrisés afin d'éviter le rejet d'ammoniac ou de NO_x dans l'atmosphère. L'utilisation d'un capteur en NO_x et en ammoniac, de même que des connaissances plus approfondies sur la décomposition de l'urée sont donc essentielles.

L'ammoniac formé peut alors s'adsorber sur le catalyseur et réagir avec les NO_x suivant 3 réactions globales :



En présence exclusivement de NO, la réaction [10] appelée « standard-SCR » prédomine. Cette réaction est lente à basse température. En présence de dioxyde d'azote, la réaction [11] aussi surnommée « fast-SCR » est privilégiée. Comme son nom le suggère, sa cinétique est beaucoup plus rapide que celles des réactions [10] et [12], notamment à basse température. La « fast-SCR » est donc prédominante tant que NO et NO₂ coexistent dans la phase gaz, la concentration en NO₂ augmentant notamment grâce à la contribution du DOC en amont du catalyseur SCR. La réaction [12] entre NO₂ et NH₃ (NO₂-SCR) est souvent négligeable en catalyse de dépollution automobile en raison de la faible proportion de NO₂ par rapport à NO (moins de 30% de NO₂ par rapport à NO).

La Figure 14 présente une ligne de dépollution Diesel classique, appelé SCRT couplant un compartiment DOC+FAP (CRT: Continuously Regenerating Trap) avec un compartiment SCR (Selective Catalytic Reduction). Le DOC, proche et en amont du FAP permet d'oxyder les HC, le CO et NO et d'atteindre une température suffisante pour oxyder les suies piégés dans le FAP. En aval, un pulvérisateur permet d'injecter la solution d'urée et de traiter les NO_x au niveau du compartiment SCR. Cette ligne de dépollution classique a déjà prouvé son efficacité mais présente un encombrement important. Idéalement, regrouper le système de dépollution des suies et de déNO_x en imprégnant le catalyseur sur le filtre à particules (FAP) est une solution innovante.

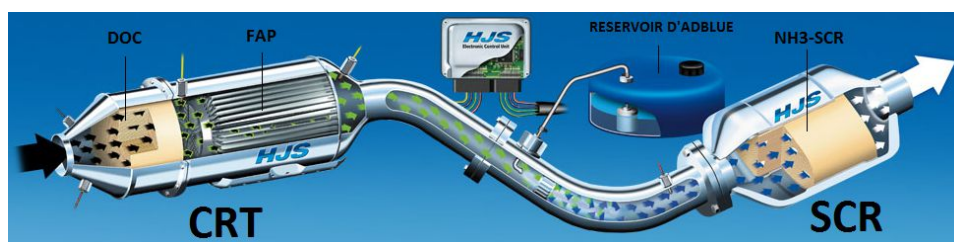


Figure 14: Ligne de dépollution SCRT (62).

I.3.4. Couplage catalyseur NH₃-SCR/ FAP

L'incorporation du catalyseur NH₃-SCR dans la porosité du FAP présente des avantages d'ordre pratique comparé à un système classique (voir *Figure 15*). Un système compact DeNO_x-FAP raccourcit la ligne de dépollution de façon conséquente. Ce gain de place se traduit par un gain économique, d'autant plus que le compartiment SCR disparaît. Du point de vue environnemental, ce couplage est supposé augmenter l'efficacité du catalyseur NH₃-SCR. En effet, dans une ligne de dépollution classique fonctionnant à l'urée, le FAP est généralement situé en amont du système SCR afin de faciliter sa régénération. La section "DeNO_x" de la ligne de dépollution est donc plus froide. Intégrer la fonction SCR dans le FAP permettrait donc un gain de température qui est bénéfique pour la décomposition de l'urée mais également pour l'activité du catalyseur. Pour finir, la réaction "fast-SCR" serait favorisée en fusionnant ces deux systèmes. En effet, grâce à la présence d'un DOC, une quantité de NO₂ significative serait disponible dans ce cas pour réduire de façon efficace les NO_x grâce au catalyseur de NH₃-SCR au lieu d'être consommé en amont pour oxyder les suies sur une ligne de dépollution classique.

Cette voie possède cependant certains obstacles comme l'étape de régénération du FAP qui entraîne une élévation importante de la température pouvant atteindre plus de 1000°C (42). Le catalyseur SCR doit donc résister à des températures extrêmes pour conserver ses propriétés intrinsèques et sa conversion sélective des NO_x.

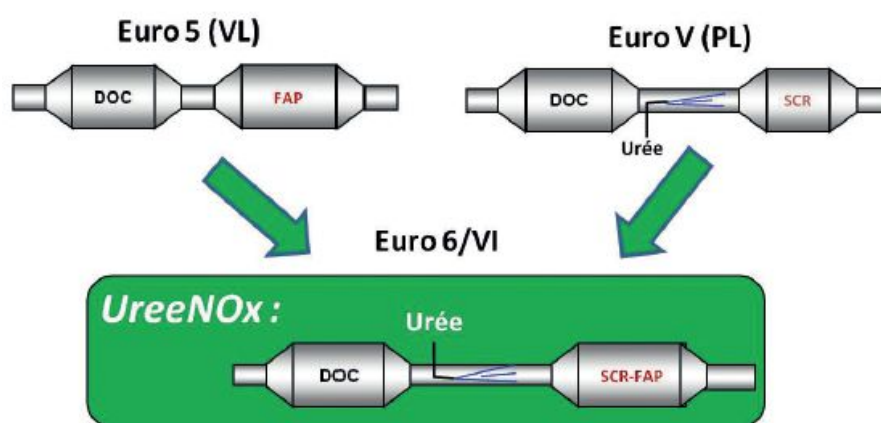


Figure 15: Objectif du projet UreeNOx (63).

Les restrictions imposées par ces normes environnementales imposent des solutions technologiques parfois complexes, ce qui se traduit par un surcoût induit de l'ordre de 1000 euros (64). Ce prix est dû au coût des technologies embarquées, de la recherche et

développement mais également leur encombrement. Une optimisation de la ligne de dépollution est donc nécessaire. Parmi les solutions envisagées, une constitue l'objectif global de cette thèse et du projet UREENOx : il s'agit d'incorporer le catalyseur de réduction des NO_x (de NH₃-SCR) dans le filtre à particules.

I.4. Les catalyseurs actifs en urée-SCR pour source mobile

Les catalyseurs existants, actifs en SCR par l'urée peuvent servir de point de départ à la recherche d'un catalyseur à la fois actif et stable sous ces nouvelles conditions. Les paramètres importants influençant l'activité d'un catalyseur sont définis principalement par l'acidité et le pouvoir redox. En effet, en NH₃-SCR, le mécanisme est de type Eley-Rideal avec l'ammoniac fortement adsorbé et les NO_x sous forme gazeuse ou faiblement adsorbés (65) (66). La première étape consiste en l'adsorption de l'ammoniac sur un site acide (67). L'ammoniac adsorbé peut alors s'activer sur un site redox lors d'une deuxième étape. Il est à noter que parallèlement une partie du NO peut s'oxyder en NO₂. L'étape suivante est la formation d'une ou de plusieurs espèces intermédiaires avec les NO_x puis la désorption sous forme de N₂ (68). La dernière étape permet la restauration du site redox après sa réoxydation. Cette réoxydation s'effectue en priorité par NO₂ en condition fast-SCR et le cas échéant par l'oxygène de surface et l'oxygène gazeux. Une désactivation des catalyseurs est donc souvent synonyme d'une dégradation de leurs propriétés acides ou redox en particulier lorsqu'ils sont soumis à haute température en présence d'eau.

I.4.1. Les zéolithes

I.4.1.1. Réactivité de la formulation catalytique optimisée

Les zéolithes sont des aluminosilicates de formule $M^{n+}_{x/n}[Al_xSi_yO_{2x+2y}]^x \cdot zH_2O$. Ces solides parfaitement cristallisés possèdent une structure microporeuse ordonnée ainsi qu'une grande surface spécifique (69).

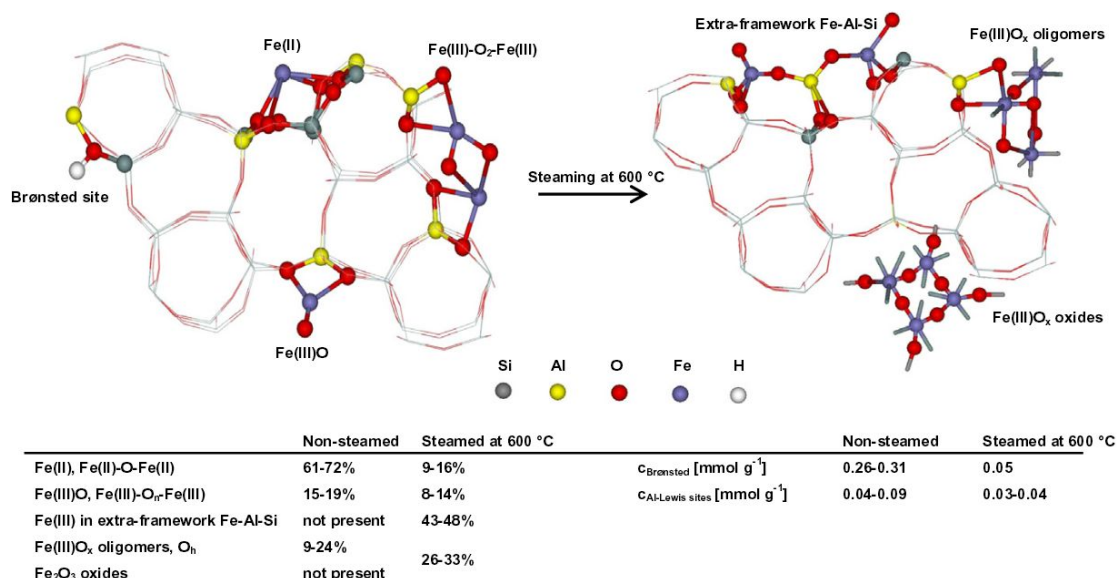


Figure 16 : Structures principales de Fe dans Fe-ZSM-5 (Fe/Al=0,15 et Si/Al=22) et réorganisation après un traitement hydrothermal pendant 4 heures (30% H₂O et 35% O₂ dans He) (70) (quantification effectuée par Spectroscopie Mössbauer, FTIR, UV-visible et H₂-TPR).

Les supports utilisés peuvent être de différents types comme BEA, ferriérite, mordénite... La zéolithe ZSM-5 est souvent présente dans les publications car l'activité d'une zéolithe en DéNO_x dépend du diamètre moyen des pores du catalyseur : plus les pores sont de petite dimension plus la zéolithe présentera une activité élevée (71). La raison serait la plus grande probabilité de proximité entre les sites acides de Brønsted et les sites ferriques de la structure. Il faut toutefois nuancer ce propos : une taille de pores trop petite peut provoquer l'effondrement de la structure à haute température en présence de vapeur d'eau. La stabilité de la zéolithe dépend aussi de sa structure et également du rapport atomique Si/Al. Plus ce rapport est important, moins le catalyseur sera actif mais plus il sera stable. Le rapport Si/Al dans les zéolites Fe-ZSM-5 est en moyenne de 13,5. Ce rapport atomique correspond au meilleur compromis entre la stabilité apporté par le silicium (72) et une meilleure activité apportée par l'aluminium responsable de l'augmentation du nombre de sites acides. L'activité du catalyseur dépend bien sûr du métal échangé. Les catalyseurs de type ZSM-5 avec Fe ou Cu comme dopants sont particulièrement utilisés (le cérium est également parfois préféré (73)). L'Argent métallique est également actif sur ces supports mais à plus haute température (74). Le dernier point influençant les propriétés du catalyseur et ses performances est la méthode de préparation. A titre d'exemple, G. Delahay et al. (75) ont synthétisé des catalyseurs Fe-ZSM-5 par différentes méthodes de préparation (et en faisant varier la concentration en Fe). Leur préparation par sublimation de FeCl₃ permet d'obtenir un catalyseur plus actif à plus basse température en standard-SCR tandis qu'un

catalyseur obtenu par échange ionique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en solution aqueuse n'est actif qu'à haute température. Ainsi, Fe-ZSM-5 préparé par sublimation présente plus de 95% de conversion en N_2 de 350 à 550°C alors que la préparation par échange ionique n'active le catalyseur qu'à partir de 500°C avec plus de 80% de conversion en condition standard-SCR. Il apparaît évident que la nature des sites Fe (70) (Cf. *Figure 16*) et leur dispersion/répartition seraient les principaux responsables de ces différences d'activité.

Les zéolites Fe/ZSM-5 sont actives pour la gamme de température 350°C-600°C en standard-SCR (environ 90% de conversion) (76). Outre leur grande activité, ces catalyseurs sont sélectifs avec N_2 comme produit majoritaire. En revanche, lorsque le rapport NO_2/NO_x augmente, la formation de N_2O est observée (77) (voir *Figure 17 B*). Dans le même temps, la présence de NO_2 augmente fortement l'activité du catalyseur jusqu'à $\text{NO}_2/\text{NO}_x=0,5$ (voir *Figure 17 A*). L'utilisation d'autres supports de type zéolitique modifiés par ajout de fer, par exemple catalyseur Fe-BEA contenant 2,5% de Fe en masse, permet d'abaisser la température de conversion des NO_x avec plus de 80% de N_2 formés dès 270°C (78).

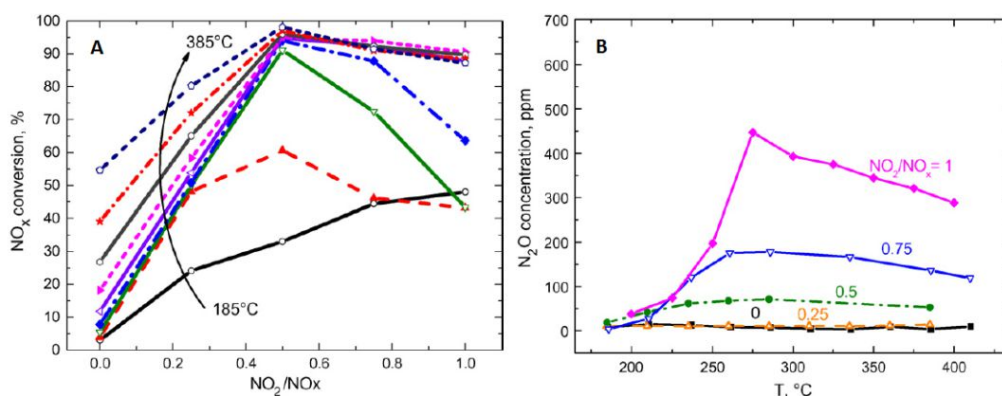


Figure 17 : (A) Influence de la proportion NO_2/NO_x sur l'activité d'un catalyseur Fe-zéolithe commercial (monolithe broyé), $W_{\text{cat}}=0,160\text{g}$ ($0,042\text{g}$, 280mL/min , $\text{NH}=\text{NO}_x=1000\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}=1\%$, $\text{O}_2=2\%$, $T=185/210/235/255/285/310/335/360/385^\circ\text{C}$. (B) N_2O formé suivant le ratio NO_2/NO_x (mêmes conditions catalytiques) (77).

Les zéolites ZSM-5 échangées au cuivre présentent environ 90% de conversion de 250 à 450°C en standard-SCR (79). Cependant, Chen et coll. ont montré que les zéolites contenant du cuivre ont une stabilité hydrothermale faible en observant une désactivation irréversible importante dès 400°C (80). Ceci limite considérablement l'usage des ces matériaux dans le cadre d'un couplage FAP-SCR. Les causes de cette désactivation sont essentiellement la déalumination de la charpente zéolitique en présence d'eau mais aussi la formation d'aluminate de cuivre résultant de la destruction de la matrice. La *Figure 18* montre l'effet d'un traitement hydrothermal sur un catalyseur Cu-ZSM-5. La présence de cuivre induit également une sélectivité en N_2O non négligeable en standard-SCR.

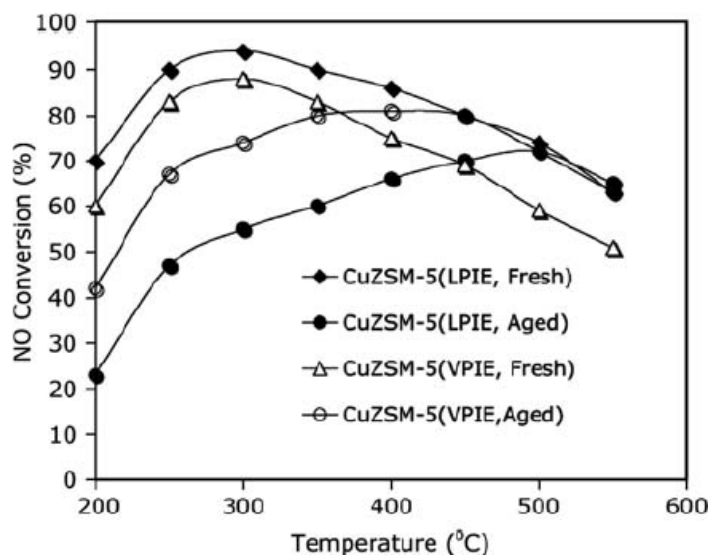


Figure 18: Effet du vieillissement sur Cu-ZSM-5 : LPIE correspond à la méthode de préparation d'échange d'ion en phase liquide, VPIE en phase gazeuse; condition de vieillissement : 700°C sous air pendant 24h en présence de 10% d'eau ; conditions de réaction: 500ppm NO ; 500ppm NH₃ ; 5% O₂ ; 6% H₂O dilués dans l'hélium, vitesse volumique horaire = $5,7 \times 10^5 h^{-1}$ (d'après (81)).

I.4.1.2. Mécanisme réactionnel

Le processus de réduction des NO_x comporte 2 étapes simultanées. La première concerne l'adsorption de l'ammoniac sur les sites acide de Brønsted ou de Lewis du support donnant respectivement des espèces -NH₄⁺ et -NH₃ adsorbées. Les sites de Brønsted dominant sur ce catalyseur (Fe/ZSM-5) et sont situés au niveau des centres aluminium (82).

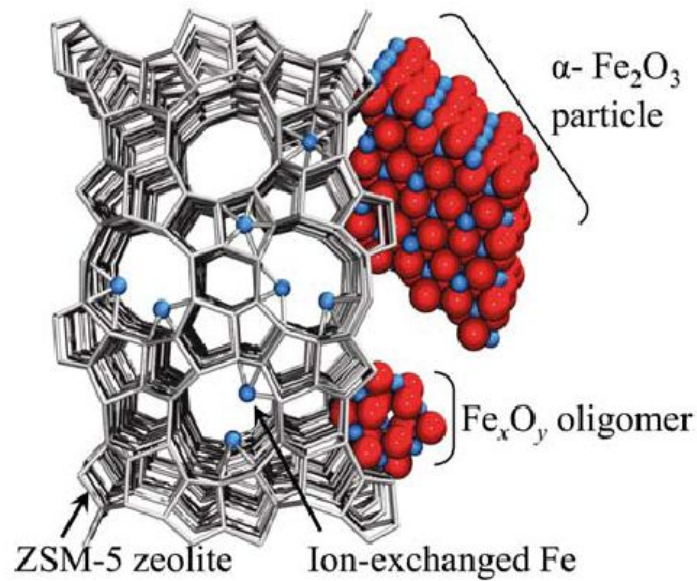
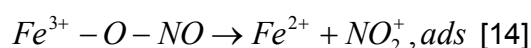
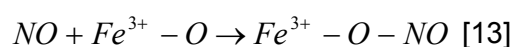


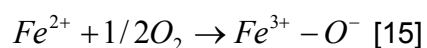
Figure 19: représentation schématique des espèces Fe dans Fe-ZSM-5 (83)

La seconde étape est lente : Il s'agit de l'oxydation de NO en NO₂ sur les sites ferriques (84) (85) (86) (87). L'identification du site de fer ferrique actif est encore sujette à discussion. L'espèce fer est présente sous trois formes principales à l'intérieur du catalyseur : agglomérats de α-Fe₂O₃, oligomères Fe_xO_y et des espèces cationiques isolées (Fe²⁺ ou Fe³⁺) (Figure 19). Grüner et coll. (88) et (89) ont calculé le "turnover frequency" (TOF) de ces différentes espèces dans Fe-ZSM-5 et ont étudié la probabilité de formation de clusters Fe-O-Fe. Leurs résultats montrent que les espèces ferriques isolées sont 4 fois plus actives que leur homologue Fe-O-Fe. Toutefois, des contradictions subsistent, par exemple, Chen (90) affirme que les sites Fe binucléaires et oligomériques présentent probablement une activité plus élevée.

De nombreuses études démontrent que plus la concentration en fer augmente dans le catalyseur, plus celui-ci passe d'une forme isolée à une forme dimère et oligomère. Au niveau des proportions, plusieurs expériences dont celle de R.Q. Long s'accordent pour dire que le rapport atomique Fe/Al idéal est situé entre 0,2 et 0,4 (91) (92). A plus haute teneur en fer, l'activité est décalée vers les plus basses températures.

L'oxydation de NO en NO₂ sur ce catalyseur (Fe/ZSM-5) peut être expliquée à partir de la séquence réactionnelle suivante :

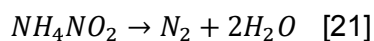
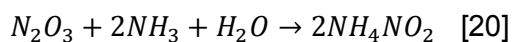
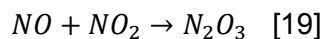
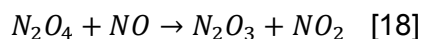
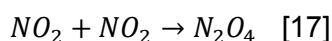
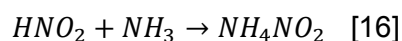




La réaction [15] correspond à la réoxydation des espèces ferriques.

Il est à noter que ces espèces adsorbées peuvent se recombinaer entre elles ou avec d'autres adsorbats (NO, NO₂, H₂O, NH₃, NH₄⁺, H⁺...). Néanmoins, le précurseur direct de N₂ serait le nitrite d'ammonium NH₄NO₂. Il est provient de la réaction [16] entre l'acide nitreux et l'ammoniac (93). Une autre voie de formation de NH₄NO₂ est la dismutation de NO₂ conduisant à N₂O₄ (réaction [17]) (94) qui réagit avec NO pour donner N₂O₃ (réaction [18])(95). N₂O₃ peut également provenir de la réaction [19] (92). Le trioxyde d'azote en présence d'eau et d'ammoniac se transforme pour donner le précurseur désiré (réaction [20]).

Le nitrite d'ammonium, NH₄NO₂, formé selon ces 2 chemins réactionnels se décompose pour former du diazote et de l'eau (96) (réaction [21]).



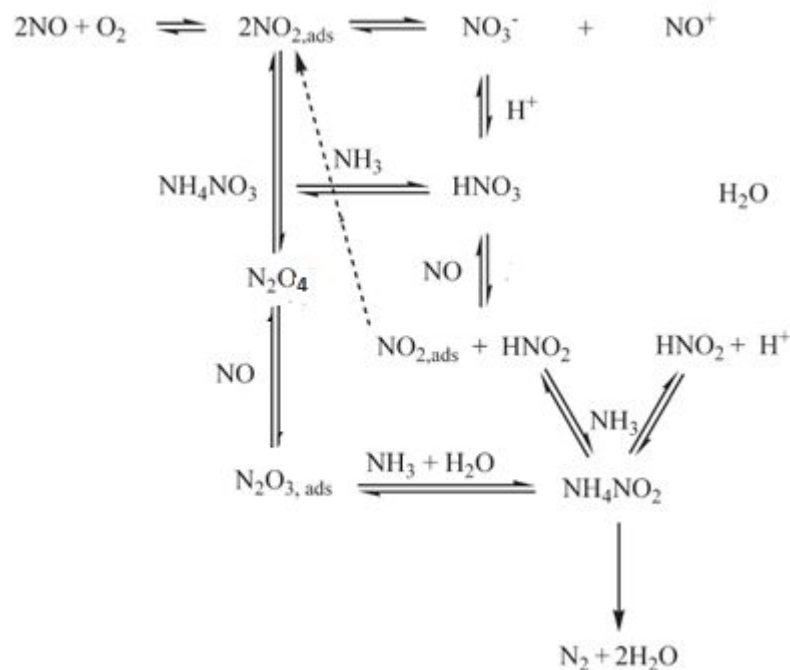
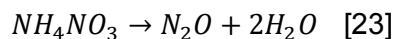
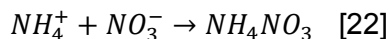


Figure 20 : Cycle catalytique de NH_3 -SCR sur Fe-ZSM-5 (74).

La Figure 20 illustre le mécanisme global pour la réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac (NH_3 -SCR) sur Fe-ZSM-5. Ce schéma ne prend pas en compte la formation de N_2O qui provient de la décomposition de NH_4NO_3 (97).



Cette réaction indésirable est limitée par la transformation du NH_4NO_3 présent qui est réduit en NH_4NO_2 par l'action de réducteurs mais également par sa décomposition parallèle en HNO_3 et NH_3 . A haute température, comme pour tous les catalyseurs existants, l'oxydation préférentielle de NH_3 explique en partie la formation du protoxyde d'azote au détriment de N_2 .



I.4.1.3. Limites des catalyseurs

Un aspect négatif lié à l'usage des zéolites, en particulier les zeolites ZSM5, est leur faible résistance au traitement hydrothermal en raison d'une forte déalumination au-delà de 500°C qui déstabilise leur structure (98) (99) (100). Blasco and coll. (101) ont remarqué également une diminution du nombre de sites de Brønsted de l'ordre de 90% après

vieillissement hydrothermal à 750°C pendant 5h. En présence de vapeur d'eau, une hydrolyse provoque l'extraction de l'aluminium de la matrice, ce qui crée un effondrement de la structure et corrélativement une perte de surface spécifique (102).

Cette instabilité à haute température et la faible activité de ces catalyseurs ferriques à des températures inférieures à 350°C sont les deux points clés de la fonction SCR qui ne permettent pas de sélectionner ce type de matériaux pour une intégration au niveau du FAP.

I.4.1.4. Optimisation de la stabilité hydrothermale des catalyseurs existants

Les recherches les plus prometteuses portent sur les zéolithes de type aluminophosphates et SSZ-13. Leur activité en NH₃-SCR n'a été étudiée que depuis 2010. Les deux zéolithes les plus actives sont Cu/SSZ-13 et Cu/SAPO-34. Elles présentent un domaine d'activité plus important que les Cu-ZSM-5, notamment à haute température (103). Leur sélectivité en N₂ est importante comparée à leurs homologues non chabazite (104). La stabilité hydrothermale de ces catalyseurs est plus importante et ils présentent même une bonne activité à basse température après un vieillissement à 750°C (105). L'effet d'un vieillissement à 850°C a été récemment examiné par Pettito et coll.(106). Les tendances sont conformes à celles d'un vieillissement à 750°C. Ainsi, la redispersion des espèces CuO_x au cours du vieillissement et leur transformation en espèces Cu²⁺ isolées, stabilisées sur les sites d'échange, expliquerait le gain d'activité obtenu par rapport au solide simplement calciné à 550°C.

I.4.2. V₂O₅-WO₃/TiO₂

I.4.2.1. Réactivité de la formulation catalytique optimisée

Le catalyseur le plus utilisé en NH₃-SCR pour le traitement des sources fixes est WO₃-V₂O₅/TiO₂. Il présente une large plage d'activité de 300°C à 500°C en standard-SCR, ainsi qu'une sélectivité en N₂O faible et une stabilité hydrothermale jusqu'à 650°C durant un court laps de temps (107). La présence de vapeur d'eau retarde l'activation du NO par le catalyseur de plus de 50°C mais également l'oxydation de l'ammoniac à haute température (108). Si NO₂ est présent dans le flux réactionnel, l'activité du catalyseur augmente via la « fast-SCR », notamment à basse température (109). Pour un rapport NO₂/NO_x=0,5, la

conversion des NO_x est proche de 80% dès 200°C puis la conversion devient quasi-complète de 250 à 450°C tout en conservant une sélectivité en N_2O négligeable.

La fraction massique de V_2O_5 dans le catalyseur est souvent comprise entre 0,5 et 2%, soit moins que la monocouche. A des teneurs en vanadium supérieures, le catalyseur favorise les réactions d'oxydation en particulier celle de SO_2 (issu du soufre présent dans le carburant) en SO_3 . Le pouvoir oxydant du catalyseur serait donc trop important causant une diminution d'activité au-delà de 400°C, ainsi qu'une formation problématique de N_2O (110).

La présence de WO_3 est bénéfique car il active le catalyseur à basse température (111) et améliore sa stabilité (112). Des catalyseurs de type $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ sont parfois utilisés car MoO_3 a un comportement physico-chimique proche de WO_3 . Comparé à son homologue tungstate ce dopant permet une activation du catalyseur à plus basse température (de 20°C environ). En contrepartie, sa sélectivité en N_2 est moins importante, notamment au-delà de 425°C (113).

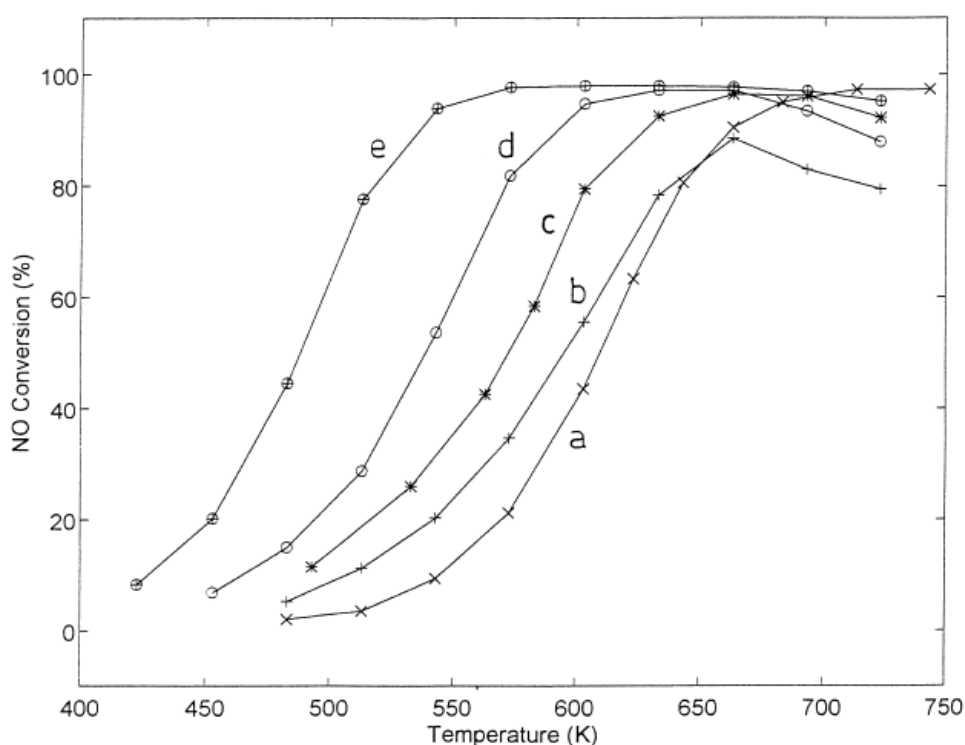


Figure 21 : Conversion de NO suivant la température pour : (a) $\text{WO}_3(9)/\text{TiO}_2$; (b) $\text{V}_2\text{O}_5(0.78)/\text{TiO}_2$; (c) $\text{V}_2\text{O}_5(1.4)/\text{TiO}_2$; (d) $\text{V}_2\text{O}_5(0.78)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$; (e) $\text{V}_2\text{O}_5(1.4)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$; le chiffre entre parenthèse représente la teneur massique en V_2O_5 ou WO_3 ; conditions catalytiques : 160mg de catalyseur, $Q_v=60\text{mL}/\text{min}$, 800ppm de $\text{NH}_3+800\text{ppm}$ de $\text{NO}+1\%\text{O}_2$ dans l'hélium (111).

Même si V_2O_5/TiO_2 et WO_3/TiO_2 présentent une certaine activité en NH_3 -SCR, une synergie se produit lorsque les espèces vanadates et tungstates sont présents sur le même catalyseur (114) (115). L'oxyde WO_3 augmente la densité de sites acides de Lewis et de Brønsted, ce qui stabilise l'adsorption d'ammoniac à la surface et empêche son oxydation en NO. En conséquence, la conversion s'établit sur un domaine de température élargi en particulier aux basses températures.

Le support TiO_2 anatase est utilisé pour son interaction avec la phase active V_2O_5 , leur structure étant similaire. Il permet une bonne dispersion des espèces vanadates sur le support (116). De plus, il présente une bonne résistance à la sulfatation par SO_2/SO_3 dans les conditions normales de la réaction SCR (117) (65). Ce support est cependant sensible au traitement thermique : au-delà de $500-600^\circ C$, il se restructure sous forme rutil (118) (119). L'oxyde TiO_2 sous sa forme rutil est bien moins actif que sous sa forme anatase (120). La formation de la phase rutil est favorisée par la présence de V_2O_5 (121) (122). En revanche, WO_3 a un effet bénéfique sur la stabilité de ce support en retardant cette transformation irréversible (123). De plus il augmente de façon significative l'acidité de Brønsted et de Lewis du support. Des températures supérieures à $600^\circ C$ entraînent également un accroissement de la taille des cristallites V_2O_5 , ce qui provoque une baisse d'activité. Il est à noter que le point de fusion de l'oxyde de vanadium est particulièrement bas : $680^\circ C$. L'oxyde V_2O_5 est dangereux pour la santé, c'est pourquoi la température à laquelle le catalyseur est exposée ne doit pas être trop élevée pour éviter la volatilisation du vanadium.

I.4.2.2. Mécanisme réactionnel

Il est unanimement reconnu que les sites actifs pour la NH_3 -SCR sur ce catalyseur sont les espèces oxydes de vanadium. La manière dont les espèces tungstates peuvent activer les centres oxy-vanadates n'est pas encore clairement définie. Certains chercheurs pensent que l'augmentation de l'acidité de Brønsted apportée par WO_3 favorise la réaction (124) tandis que d'autres stipulent que la réaction de réduction sélective des NO_x requière 2 sites actifs. Dans ce dernier cas, WO_3 offrirait la présence du second centre actif (125).

Les différentes études effectuées convergent sur le fait que l'ammoniac est fortement adsorbé sur le support tandis que NO l'est partiellement ou pas. La réaction comprend donc une espèce ammonium/ammoniac ou amine fortement adsorbées avec une espèce NO faiblement adsorbée, l'intermédiaire formé conduisant à N_2 (126). L'adsorption de NH_3 s'effectue sur une espèce oxyde vanadate présente sous la forme acide. Ce site actif est soit un acide de Brønsted, soit un acide de Lewis, aucune preuve irréfutable n'a encore pu

identifier formellement le site actif mis en jeu. Topsoe et coll. (127) ont été parmi les premiers à avoir introduit des outils spectroscopiques pour l'étude de la réaction et réellement établir une corrélation entre l'activité en conversion des NO_x et la densité des sites de Brönsted.

Le mécanisme proposé par Topsoe (127) pour la standard-SCR nécessite la présence d'un site acide de Brönsted V⁵⁺-OH sur lequel l'ammoniac vient s'adsorber (Figure 22). La proximité d'un site redox V⁵⁺=O est alors nécessaire pour activer (oxyder partiellement) l'espèce -NH₄⁺. NO peut alors venir se combiner pour former un intermédiaire qui se décompose ultérieurement en N₂ et H₂O. Une description des intermédiaires réactionnels est disponible grâce à l'étude de Inomata (128). La dernière étape consiste à régénérer le site redox en réoxydant V⁴⁺-OH en V⁵⁺=O. Cette réoxydation se fait par le dioxygène (ou NO₂). Elle est considérée comme l'étape limitante en « standard-SCR » pour des températures inférieures à 300°C (129) (130) (131) (127). La constante de vitesse de cette étape peut être augmentée par la présence de NO₂ (meilleur oxydant que O₂) (131).

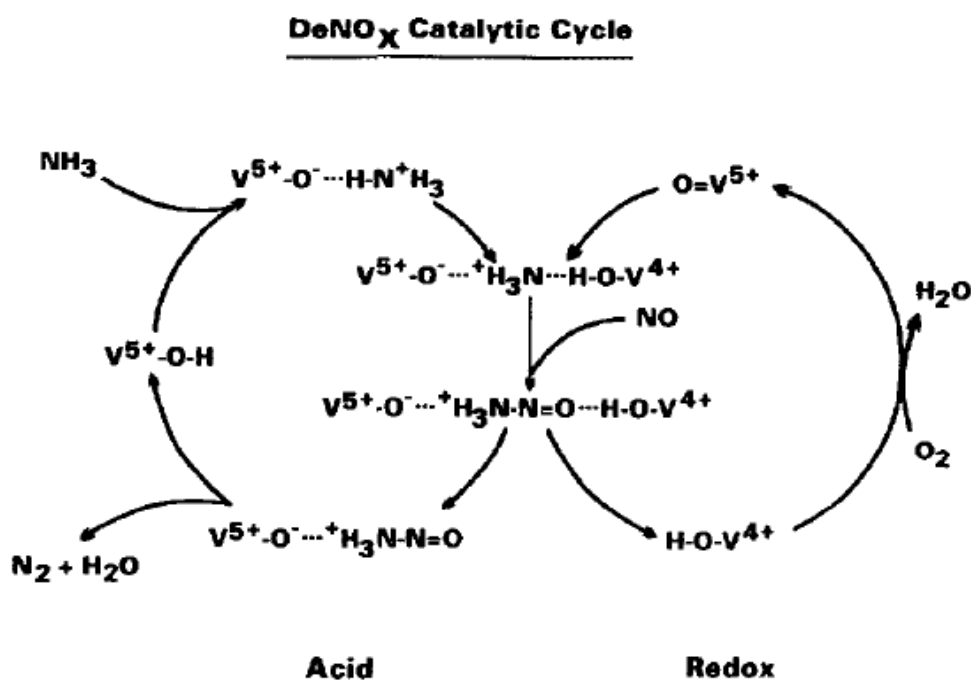


Figure 22: Mécanisme réactionnel de NH₃-SCR sur V₂O₅-TiO₂ en présence d'oxygène (d'après Topsoe et al. (127)).

La présence de NO₂ dans le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction, notamment pour les températures inférieures à 250°C. Le mécanisme réactionnel proposé par Ciardelli (132) est similaire à celui proposé sur des zéolites (Figure 23). La réaction débute par la dimérisation de NO₂ en N₂O₄ [17]. N₂O₄ ainsi formé se décompose en présence d'eau en nitrate et nitrite. Les nitrites peuvent alors réagir avec l'ammoniac adsorbé pour former un intermédiaire : le nitrite d'ammonium ou une espèce équivalente

(réaction [16]). NH_4NO_2 se décompose ensuite en diazote et eau (réaction [21]). Les nitrates formés lors de la dismutation du dioxyde d'azote peuvent se combiner aux espèces ammoniac/ammonium ou amines adsorbées pour former du nitrate d'ammonium (réaction [22]). En l'absence de NO, NH_4NO_3 se décompose en N_2O (réaction [23]). La présence de NO permet de réduire le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) en nitrite d'ammonium (NH_4NO_2) et ainsi de réduire l'émission de N_2O (réaction [24]). La réoxydation des sites redox vanadates se fait principalement grâce aux nitrates, considérés comme de très bons oxydants. Corrélativement on observe une augmentation de la constante de vitesse de cette étape limitante.

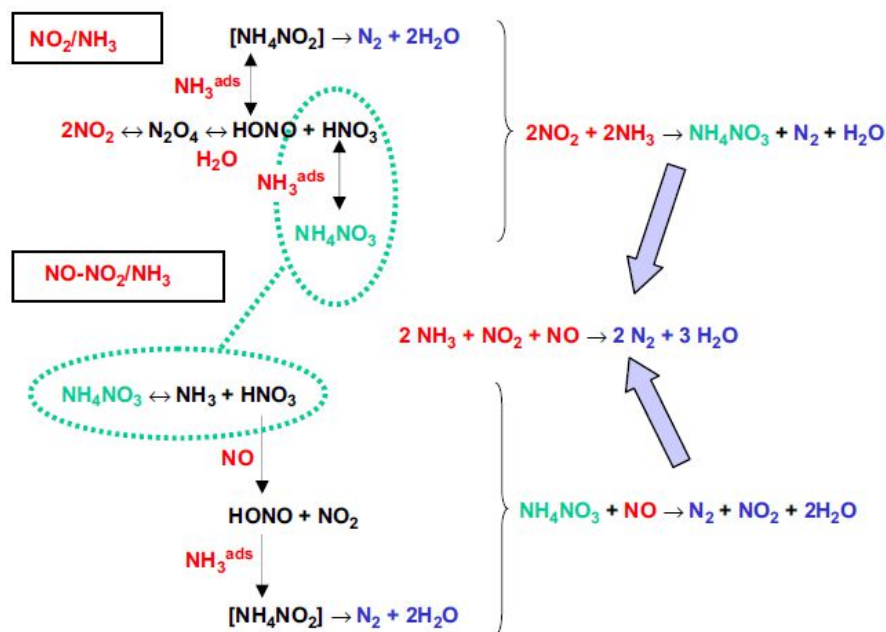


Figure 23: Mécanisme de NO_2 -SCR et Fast-SCR sur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ proposé par Ciardelli (132).

I.4.2.3. Limites du catalyseur

Ces catalyseurs possèdent un défaut majeur qui est la température de fusion du vanadium à 690°C entraînant une perte de surface spécifique. Le rejet de ce composé dans l'atmosphère est également dangereux pour la santé. Un autre point important à souligner est la gamme de température de ces catalyseurs, performants entre 300 et 500°C en standard-SCR, par conséquent, inefficace lors du démarrage à froid des moteurs.

Ce catalyseur est inapproprié pour ce projet du fait de la présence même de l'oxyde de vanadium. Sa substitution totale par une autre phase active plus stable est la condition *sine qua non* pour une application pratique.

I.4.3. Catalyseurs oxydes à base de cérine

Les oxydes disponibles qui présentent une activité en NH_3 -SCR sont innombrables. La raison principale est liée aux possibilités de combinaisons possibles de support(s)/dopant(s) quasi-infinies. Les oxydes actifs permettent souvent une activité à basse température. A titre d'exemple, les solides à base de manganèse sont actifs dès 80°C . En règle générale, leur principal défaut est leur faible sélectivité en N_2 . De plus, la présence d'eau dans le mélange a un impact négatif sur l'activité.

I.4.3.1. Catalyseurs à base de $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$

MnO_2 est bon catalyseur pour la réduction sélective des NO_x entre 75 et 200°C (près de 100% de conversion). Minh Kang et coll. (133) ont remarqué que les performances de MnO_x sont très peu affectées par la présence d'eau. La présence de SO_2 et de vapeur d'eau induit une faible perte d'activité, la conversion se stabilisant à 93%. Cette désactivation est réversible. La principale limitation dans l'usage de MnO_2 est sa température maximale d'efficacité à 200°C . Afin d'obtenir un gain d'efficacité, l'oxyde de cérium lui est généralement associé.

Kirill Tikhomirov et coll. (134) n'observent pas de raies de diffraction attribuées à la présence d'une phase MnO_x pour un rapport atomique $\text{Mn}/(\text{Ce}+\text{Mn})$ inférieur à 0,5. MnO_x est donc soit bien dispersé, soit incorporé dans la matrice CeO_2 . Après calcination, seule l'empreinte cristallographique de la cérine structurée cubique à faces centrées est détectée. La surface spécifique est plus importante pour les oxydes mixtes que pour les oxydes seuls. Cela démontre la forte interaction de Mn incorporé dans le réseau de la cérine.

Différents paramètres comme le rapport Mn/Ce ou la température de calcination ont été étudiés par G. Qi et coll. (135). Leurs résultats démontrent que le meilleur compromis entre la conversion et la sélectivité est obtenu pour un rapport atomique $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ égal à 0,4 et une calcination à 650°C . Le choix de la température de calcination peut s'expliquer grâce un article publié par Kapteijn et coll. (136) démontrant que la sélectivité en N_2 et la conversion de NO sur MnO_x sont liées au degré d'oxydation du manganèse. A partir du précurseur MnCO_3 , la forte proportion du Mn^{3+} (sous forme Mn_2O_3) est obtenue à haute température de calcination (550°C) et favorise la formation de N_2 tandis que la présence de Mn^{4+} (sous forme de MnO_2), plus abondante lorsque la calcination est réalisée à plus basse température (400°C), favorise la conversion de NO en N_2O .

Réactivité

La conversion de NO sur $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, toujours selon G. Qi. et coll. (135), en absence d'eau dans le milieu réactionnel atteint 54% à 100°C et augmente jusqu'à 85% à 180°C. La concentration en protoxyde d'azote formée augmente également avec la température et sa sélectivité atteint le seuil des 10% à 180°C. Les performances telles que la sélectivité en N_2O et la conversion sont très fortement perturbées par l'augmentation de la vitesse volumique horaire (VVH). A titre d'exemple, le catalyseur de composition $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce}) = 0,4$ calciné à 650°C présente une conversion de 86% pour une $\text{VVH} = 4,2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ et de 67% à une VVH deux fois plus importante. Des tendances différentes sont rapportées par l'équipe de Casapu sur un catalyseur semblable (137). Toutefois, leurs conditions opératoires sont différentes, l'étude étant menée en présence d'eau. Ils observent un déplacement des conversions vers des températures plus élevées : 170°C (50%) avec un maximum à 250°C (70%). Cette conversion plus faible s'accompagne toujours d'une sélectivité en N_2O accrue lorsque la température augmente (11% à 200°C). L'empoisonnement par le SO_2 entraîne une désactivation irréversible de ce catalyseur sur cette gamme de température. La conversion demeure inchangée et égale à 20% à 250°C même après arrêt de l'alimentation en SO_2 gazeux. La stabilité thermique est aussi un problème. La majorité des sites actifs sont détruits à 900°C (137). Les auteurs ont également examiné l'effet de différents dopants et ont observé que seul le niobium améliore l'activité du catalyseur dans un domaine de température plus large (Figure 24). Le niobium accroît la sélectivité en N_2 , même si celle-ci reste inférieure à 80%, à des températures supérieures à 300°C. Seul le tungstène améliore notablement la sélectivité en diazote devenant supérieure à 90%).

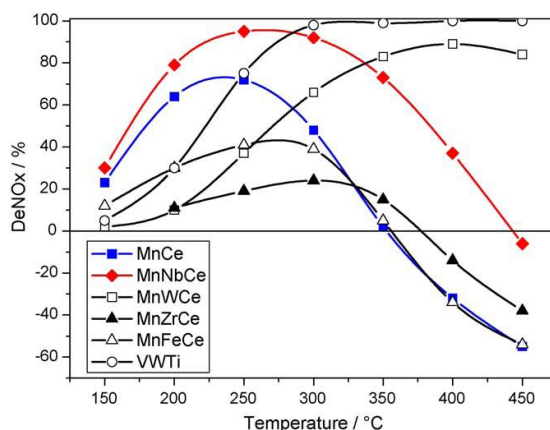


Figure 24: Conversion DeNO_x de différents catalyseurs (conditions : 10% O_2 , 5% H_2O , 1000ppm NO, 1000ppm NH_3 , balance N_2 , $\text{VVH} = 52.000 \text{h}^{-1}$) (d'après (137)).

Limites

Les catalyseurs $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ présentent de bonnes propriétés, grâce notamment à la synergie entre ces deux oxydes. Ce sont des catalyseurs très actifs à basse température (150 à 250°C). Toutefois, leur domaine de température de fonctionnement est trop faible. Comme dit précédemment, la stabilité thermique de ces solides est limitée à des températures inférieures à 900°C (137).

Optimisation des catalyseurs existants

L'ajout d'un dopant ou une nouvelle méthode de synthèse est nécessaire pour améliorer les propriétés thermiques et de résistance à l'empoisonnement. La stabilité thermique à très haute température lors de la phase de régénération du FAP est aussi un point important à maîtriser. L'incorporation de Si et de La a déjà démontré un effet stabilisant à haute température pour l'oxyde mixte $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (138). Cet effet stabilisant pourrait être envisagé pour le système $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$.

I.4.3.2. Catalyseurs à base de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

La cérine a été largement étudiée en raison de sa capacité de stockage de l'oxygène plus particulièrement en catalyse trois-voies (139). La mobilité et la réactivité des oxygènes peuvent être également mises à profit notamment pour oxyder NO en NO_2 et donc favoriser la « fast-SCR ». L'oxyde de cérium cristallise sous forme fluorite.

Néanmoins l'oxyde de cérium présente quelques inconvénients comme sa stabilité thermique insuffisante (dès 700°C) (140). Son activité est faible à basse température (moins de 50% de conversion pour des températures inférieures à 400°C) (141) en raison d'une concentration en Ce sous forme réduite trop faible et, par conséquent, d'une densité en lacunes en oxygène ou sites de Lewis faible. La substitution d'une proportion de Ce par un autre élément peut améliorer sa résistance thermique et/ou ses propriétés réductrices. C'est le cas lorsque Ce est substitué par Zr. Les oxydes mixtes formés ont la particularité d'être très stables à haute température et de développer des propriétés de stockage d'oxygène qui ne se limitent pas à la surface exposée au gaz.

Contrairement à l'oxyde MnO_x , la zircone ne possède pas de propriétés redox comparables. Cependant, la zircone est un composé connu pour sa stabilité thermique. A titre d'exemple, une préparation par méthode hydrothermale de CeO_2 pure (142) donne une aire spécifique de $7\text{m}^2/\text{g}$ après calcination à 900°C alors que l'incorporation de Zr à 35% atomique stabilise le catalyseur contre le frittage ($35\text{m}^2/\text{g}$). De plus, la combinaison chimique

de ces deux oxydes conduit à un volume poreux et une surface spécifique plus conséquents que pour les solides purs. Une autre propriété de Zr est liée à sa faculté à améliorer la capacité de stockage en oxygène et la réductibilité du cérium. Le Zr s'incorpore dans le réseau cubique de CeO_2 pour Ce/Zr supérieur à 0,8 atomique quelle que soit la méthode de préparation. Pour des teneurs supérieures en Zr, la phase quadratique du Zr prédomine (143). L'incorporation du zirconium dans la structure de CeO_2 se fait par substitution. L'énergie de réduction du cérium en est abaissée (144), ce qui favorise la formation de Ce^{3+} et de lacunes en oxygène (145). La cause de ce phénomène est la synergie de Zr et de Ce et la réduction du paramètre de maille, Zr étant plus petit que Ce. De plus, la capacité de stockage en oxygène augmente considérablement grâce à l'incorporation du Zr : de 40 pour le cérium seul à $185\mu\text{mol d'O}_2/\text{g}$ pour une incorporation à 20% atomique en Zr pour une étude de 2007 (146).

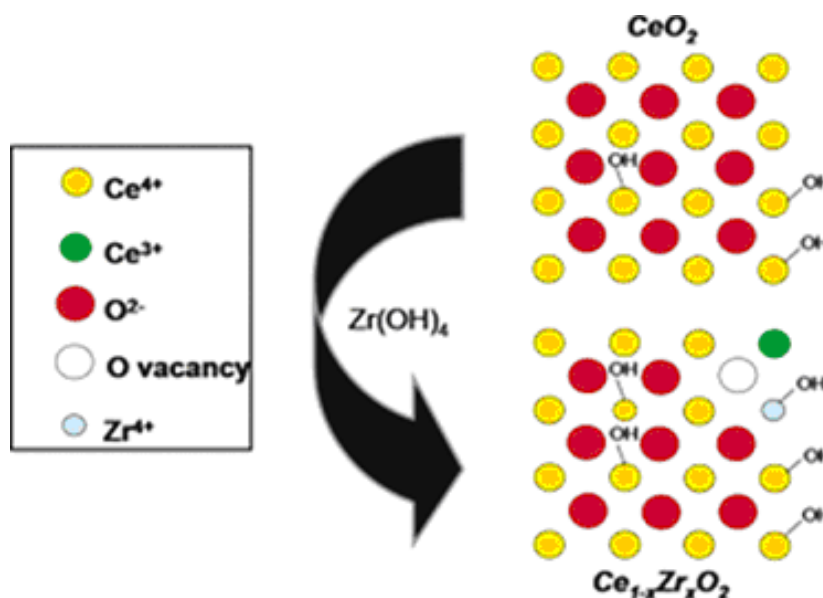


Figure 25: Structure globale de la matrice après dopage par Zr (d'après (147)).

Réactivité de la formulation catalytique optimisée

Du point de vue de l'activité, le catalyseur avec une composition $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Zr})=0.8$ présente la conversion la plus élevée (en condition standard-SCR). Malgré cela, cette conversion est toute relative avec un optimum de conversion de 55% entre 350 et 400°C. Cette activité est très faible comparée aux catalyseurs précédemment cités. De plus, la sélectivité en N_2 est en deçà de 40% dans cette gamme de température (148). Ceci est en partie dû à la faible acidité développée par le catalyseur. D'autre part, sa faible capacité à

oxyder NO en NO₂ à basse température peut expliquer en partie sa faible activité en SCR à basse température.

L'incorporation de SO₄²⁻ et de nickel à hauteur respectivement de 6,2% et 3,8% massique permet d'améliorer très fortement l'activité du catalyseur (148) (149)) (Figure 26). Celui-ci devient actif dès 250°C (85% de conversion) jusqu'aux hautes températures (85% de conversion également à 400°C). Cette activité est également liée à une plus forte sélectivité en N₂, supérieure à 70%. Une des raisons pouvant expliquer ces évolutions de propriétés catalytiques pourrait être la multiplication du nombre de sites de Brønsted quantifiés par FTIR (NH₃-TPD).

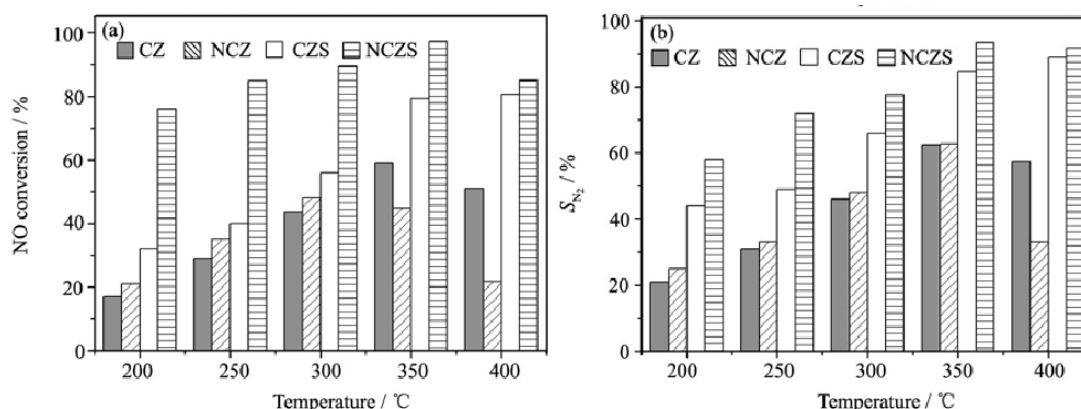


Figure 26: Conversion de NO pour différents catalyseurs : C=CeO₂ ; Z=ZrO₂, N=Ni ; S= SO₄²⁻; 80,8% massique en CeO₂, 3,8% en Ni (si présent) et 6,8% en SO₄²⁻ (si présent), balance ZrO₂ ; conditions : [NO]=[NH₃]=0,05% ; [O₂]=12% ; [H₂O]=10% ; [CO₂]=14% ; N₂ en balance; VVH = 30000 h⁻¹ (d'après (148)).

L'incorporation de PO₄³⁻ à hauteur de 10% massique à Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ améliore l'activité et la sélectivité de façon conséquente (150). La conversion est de 82% entre 250 et 450°C. Un traitement hydrothermal à 400°C l'affecte néanmoins fortement : l'activité devient inférieure à 80% en dessous de 350°C. L'incorporation de tungstène permet d'améliorer l'activité du catalyseur. L'introduction de 10% en masse de WO₃ dans Zr_{0,5}Ce_{0,5}O₂ entraîne une augmentation de la conversion en NO_x atteignant plus de 80% entre 300°C et 500°C (151). L'effet promoteur de WO₃ a été associé à une augmentation de l'acidité globale et à une oxydation de NO en NO₂ facilitée à plus à basse température (152).

Amélioration de la stabilité

La stabilité hydrothermale du catalyseur, notamment du support peut être améliorée grâce à l'ajout de lanthane ou de silicium comme le suggèrent certaines études (138). Le tungstène peut aussi jouer le rôle de stabilisateur. Wang et coll. (141) ont ainsi synthétisé un

oxyde mixte $\text{WO}_3\text{-CeO}_2$ par précipitation appelé CeWO_x . Sur ce catalyseur, après calcination à 500°C , le tungstène, dans les proportions $\text{Ce}/\text{W}=1$, élargit la fenêtre de température de fonctionnement du catalyseur (de 220 à 450°C) avec une conversion supérieure à 95% de conversion. Une calcination du catalyseur à 800°C retarde son activation de 75°C (90% de conversion à 275°C). En revanche, la sélectivité reste inchangée, supérieure à 96% . Cette étude informe également sur la faible influence qu'exerce l'eau sur les performances catalytiques.

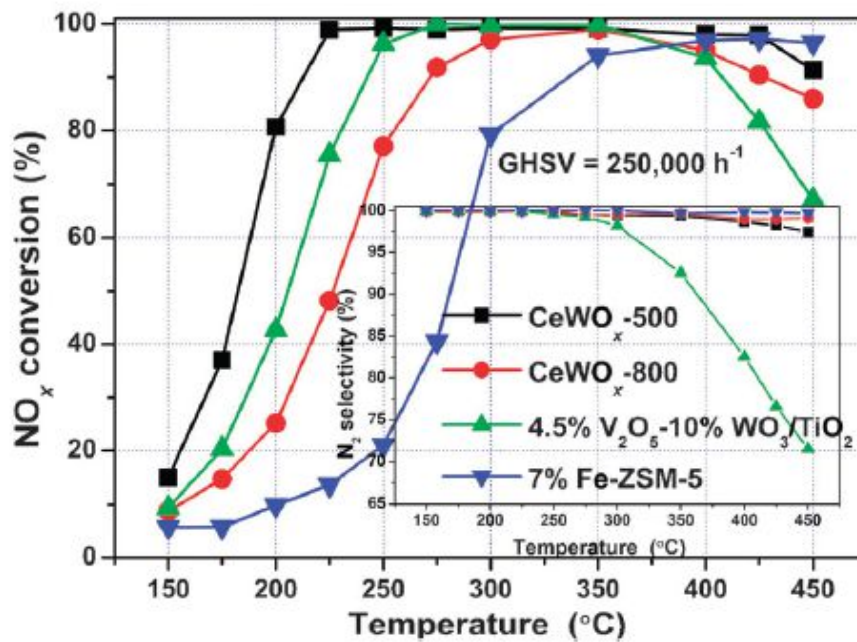


Figure 27: Conversion de NO et sélectivité en N_2 pour catalyseurs CeWO_x (calcinés à 500 et 800°C) à 250000h^{-1} , conditions de test : 500ppm NO , 500ppm NH_3 , $5\text{vol}\% \text{O}_2$, $5\% \text{CO}_2$ (153).

I.4.3.3. Catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

Réactivité de la formulation catalytique optimisée

Les catalyseurs V_2O_5 supportés sur CeO_2 présentent des performances liées aux propriétés redox de la cérine et de V_2O_5 (154), les sites redox actifs étant probablement les sites vanadates. Ces formulations présentent également une acidité de Lewis et de Brönsted. Lian et son équipe (154) ont montré que parmi toutes les méthodes de préparation envisagées pour $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ contenant 3% en masse d'oxyde de vanadium, la méthode de préparation par précipitation homogène permet d'obtenir le solide le plus actif en standard-SCR en présence d'eau (plus de 95% de conversion des NO_x entre 200 et 350°C avec plus

de 90% en sélectivité en N_2 (Figure 28)). Ce solide est même plus actif à basse température que V_2O_5/TiO_2 (111) (plus de 90% de 250 à 450°C). V_2O_5 supporté sur cérine est également moins sensible à l'empoisonnement au SO_2 . En effet, pour les mêmes conditions opératoires, l'introduction de 100 ppm de dioxyde de soufre n'engendre pas de perte significative d'activité, la conversion des NO_x étant maintenue au-delà de 92% à 250°C même après 20h d'exposition au mélange réactionnel. Pour expliquer la meilleure activité et la plus grande résistance à l'empoisonnement de ce catalyseur, les auteurs invoquent la plus faible cristallinité du catalyseur obtenu par précipitation homogène, provoquant des défauts de surface plus importants. Ces défauts de surface permettraient une grande dispersion des espèces vanadates accompagné d'une promotion des propriétés acides du catalyseur confirmée par l'analyse NH_3 -TPD. Au final, ce gain d'acidité permettrait une meilleure adsorption et activation de NH_3 .

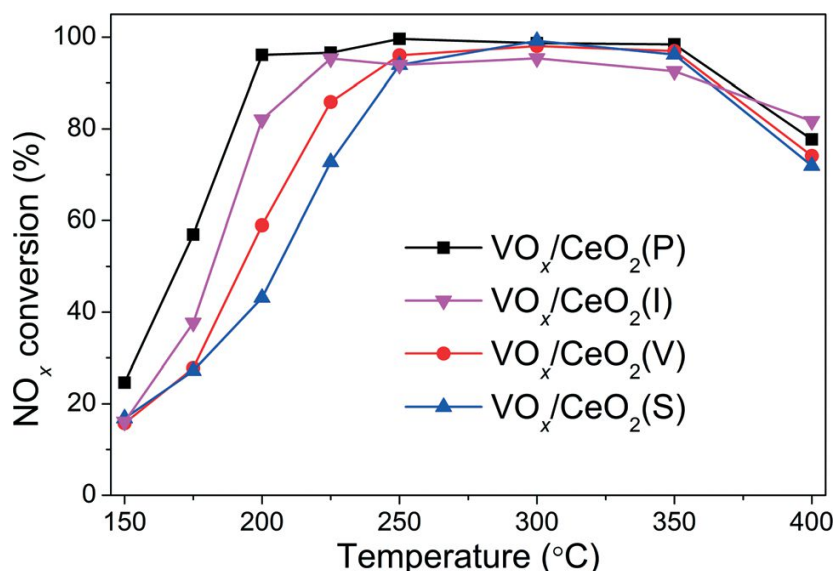


Figure 28: Conversion des NO_x de VO_x/CeO_2 synthétisé par méthode par imprégnation (V), précipitation homogène (P), imprégnation humide (I), sol-gel (S) et calciné à 500°C sous air. Conditions de test catalytique: $NO=NH_3=500ppm$, $H_2O=5\%$, $O_2=5\%$, N_2 restant, $GHSV=50000h^{-1}$ (154).

Il est à noter que les solides $V_2O_5-CeO_2$ sont sensibles à l'empoisonnement au potassium (155). Une formulation obtenue par imprégnation contenant 0,5% de K_2O limite l'activité en conditions standard-SCR avec une conversion de NO_x maximale de 58% entre 350 et 450°C contre plus de 80% entre 250 et 400°C en absence de potassium dans le catalyseur.

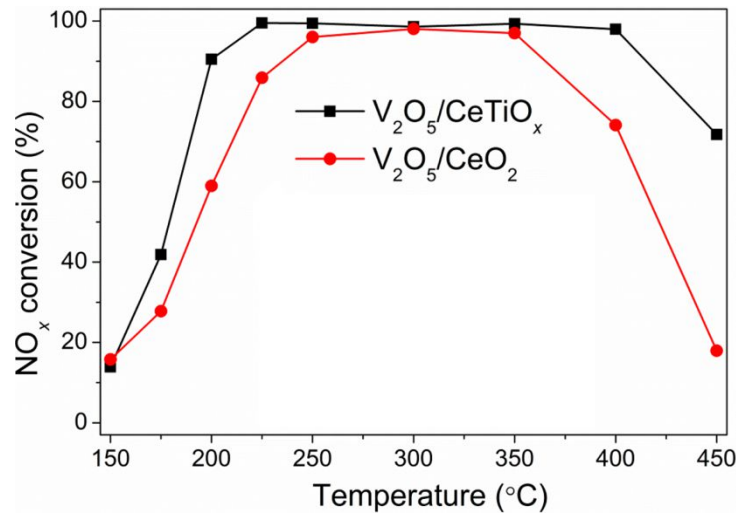


Figure 29: Conversion des NO_x de V_2O_5/CeO_2 et $V_2O_5/CeTiO_x$ obtenus par précipitation homogène (ratio atomique Ce/Ti=1 pour $V_2O_5/CeTiO_x$), calciné à $500^\circ C$ sous air/3h. Conditions de test catalytique: $NO=NH_3=500ppm$, 5% O_2 , $GHSV=50000h^{-1}$ (156).

Parallèlement à l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés catalytiques de V_2O_5/CeO_2 , Lian et son équipe (154) ont étudié l'influence de la substitution du Ce par Ti (rapport atomique Ti/Ce=1) (156) (voir Figure 29). Cette substitution permet d'élargir la plage d'activité de $100^\circ C$ ($50^\circ C$ à basse et également à haute température). L'activité atteint plus de 90% entre 250 et $350^\circ C$ sur V_2O_5/CeO_2 et plus de 90% entre 200 et $400^\circ C$ sur $V_2O_5/CeTiO_x$.

Limites du catalyseur

Ces catalyseurs présentent un défaut majeur qui est la température de fusion du vanadium à $690^\circ C$. Cette instabilité thermique du vanadium altère la structure et la surface du catalyseur, entraînant une perte de surface spécifique. La volatilisation du vanadium est également problématique compte tenu de sa toxicité intrinsèque. La phase cérique présente également une stabilité thermique limitée ($900^\circ C$).

Ce catalyseur est donc inapproprié pour ce projet du fait de la présence même de l'oxyde de vanadium.

I.5. Un catalyseur peu connu en déNO_x: CeVO₄

I.5.1. Généralités

CeVO₄ présente des propriétés physicochimiques intéressantes pour la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac, notamment oxydo-réductrices, et une stabilité thermique remarquable qui ont été mises à profit dans différentes applications, par exemple, comme composant d'électrodes pour pile à combustible (157), catalyseur d'oxydation (158) (159). D'autres applications ont également été étudiées du fait de ses propriétés électroniques (160) (161), magnétiques (162), optiques (163), luminescentes (164). CeVO₄ cristallise sous forme quadratique dans des conditions non réductrices. CeVO₄ de type zirconne est constitué de groupements VO₄ tétraédriques partageant bords et coins avec CeO₈ sous forme dodécaédriques. Cette structure cristallographique favorise la stabilisation de d'espèces Ce³⁺, même en conditions oxydantes (165). Les sites de vanadium stabilisés sous la forme V⁵⁺ sont le siège des réactions redox associant les couples oxydo-réducteur V⁵⁺/V⁴⁺ et/ ou V⁴⁺/V³⁺ (166).

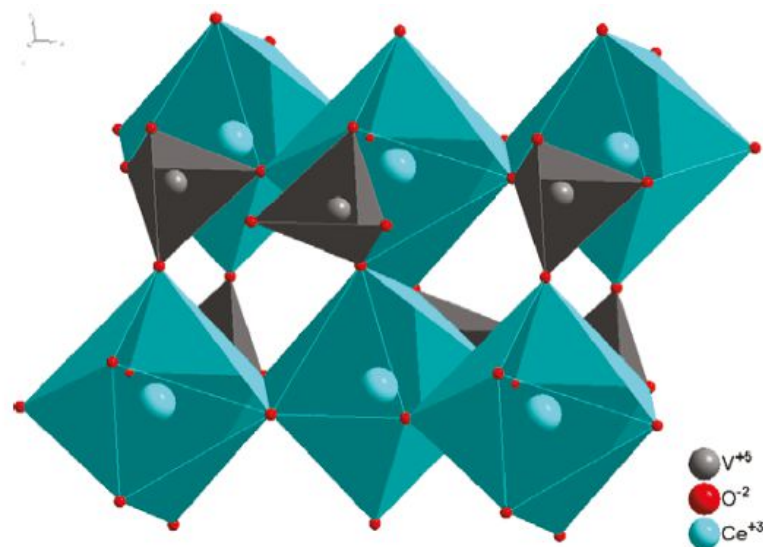


Figure 30 : Structure de CeVO₄ (sous forme quadratique) (167).

I.5.2. Activité de CeVO_4 en $\text{d}\text{éNO}_x$

A notre connaissance, CeVO_4 a été peu étudié dans le domaine de la catalyse $\text{d}\text{éNO}_x$. Seul 3 articles en dépollution des NO_x ont été publiés sur ce composé et aucun en NH_3 -SCR pour l'orthovanadate de cérium massique. Dans ce premier article (168), Manjunath B. Bellakki et coll. comparent l'activité de CeVO_4 et $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{VO}_4$ ($0.02 < x < 0.1$). Cette publication met en évidence la meilleure activité du catalyseur substitué $\text{Ce}_{0,98}\text{Pd}_{0,02}\text{VO}_4$ en réduction de NO par CO : $\text{Ce}_{0,98}\text{Pd}_{0,02}\text{VO}_4$ présente une activité dès 200°C pour atteindre 50% de conversion de NO à 280°C et 100% dès 350°C mais avec des concentrations et des conditions opératoires qui ne sont pas représentatives des compositions couramment observées à l'échappement (conditions : $\text{NO} = 0,5 \text{ vol}\%$, $\text{CO} = 0,5 \text{ vol}\%$, $\text{GHSV} = 15000\text{h}^{-1}$). Dans ces conditions, CeVO_4 montre une faible activité, la conversion des NO_x ne démarrant qu'à partir de 500°C pour atteindre 50% de conversion à 650°C .

Le second article (169) s'intéresse à l'effet d'ajout d'orthovanadate de terres rares (appelés REVO_4) comme stabilisateurs (ou dopants) de la formulation $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ dans le but d'améliorer la stabilité thermique du catalyseur pour la NH_3 -SCR. La synthèse s'effectue en 2 étapes : d'abord la précipitation de l'orthovanadate de lanthanide. Le solide filtré, lavé et séché est alors mis en suspension dans une solution d'eau distillée contenant le support $\text{WO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ commercial (« TIONA DT-58 » de Crystal Global). Le solide est récupéré après évaporation du solvant par chauffage à 80°C puis séché à 120°C . Une première calcination à 650°C pendant 2h sous air est effectuée. Ensuite le solide calciné est vieilli à 700°C et 750°C sous air pendant 10h. Les conditions d'étude de la réaction catalytique sont les suivantes : $\text{NO}=\text{NH}_3=200\text{ppm}$ / $\text{O}_2=2\%$ / $\text{H}_2\text{O}=10\%$ / $\text{GHSV}=180000\text{h}^{-1}$. Malgré que $\text{CeVO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ présente la meilleure activité après calcination à 650°C et 700°C , sa conversion en NO_x ne dépasse pas 50% après calcination à 750°C . Cela provient probablement de la transformation de la phase TiO_2 anatase en phase rutile, CeVO_4 ne stabilisant pas assez le support. Par conséquent, la surface spécifique de ce catalyseur diminue fortement après vieillissement à 750°C (43 à $10 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée aux autres catalyseurs dopés en GdVO_4 , TbVO_4 , DyVO_4 et ErVO_4 . Notons que le catalyseur $\text{ErVO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ présente la meilleure activité après traitement thermique à 750°C . En effet, cette calcination permet un gain de performance par rapport au traitement thermique précédent (65% d'activité à $320\text{-}380^\circ\text{C}$ contre 80% d'activité à $270\text{-}380^\circ\text{C}$ après calcination à 650 et 750°C respectivement).

Dans une étude récente, la même équipe a voulu optimiser les propriétés catalytiques du solide ErVO_4 par substitution de la terre rare Er par Fe^{3+} (170). L'introduction de 8% en masse de fer dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Er}_x\text{VO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ calciné à 650°C s'accompagne d'un gain d'activité en standard et fast-SCR en conversion des NO_x à plus basse température. En revanche la formation de N_2O augmente avec la teneur en fer dans le solide, notamment au-delà de 400°C . Une calcination à 750°C désactive les catalyseurs riches en fer, cette désactivation étant plus prononcée en standard qu'en fast-SCR. Corrélativement, la formation de N_2O intervient à plus basse température (dès 350°C). Les auteurs interprètent cette désactivation partielle par une stabilisation insuffisante de la phase TiO_2 par FeVO_4 notamment pour des températures de calcination élevée. La transformation de la phase TiO_2 anatase en phase rutile entraîne comme mentionné précédemment une perte conséquente de surface spécifique. Le meilleur compromis entre stabilité lors de la calcination à haute température (750°C), sélectivité en N_2 et activité à basse température est obtenu pour la composition $\text{Fe}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{VO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ (Cf. Figure 31).

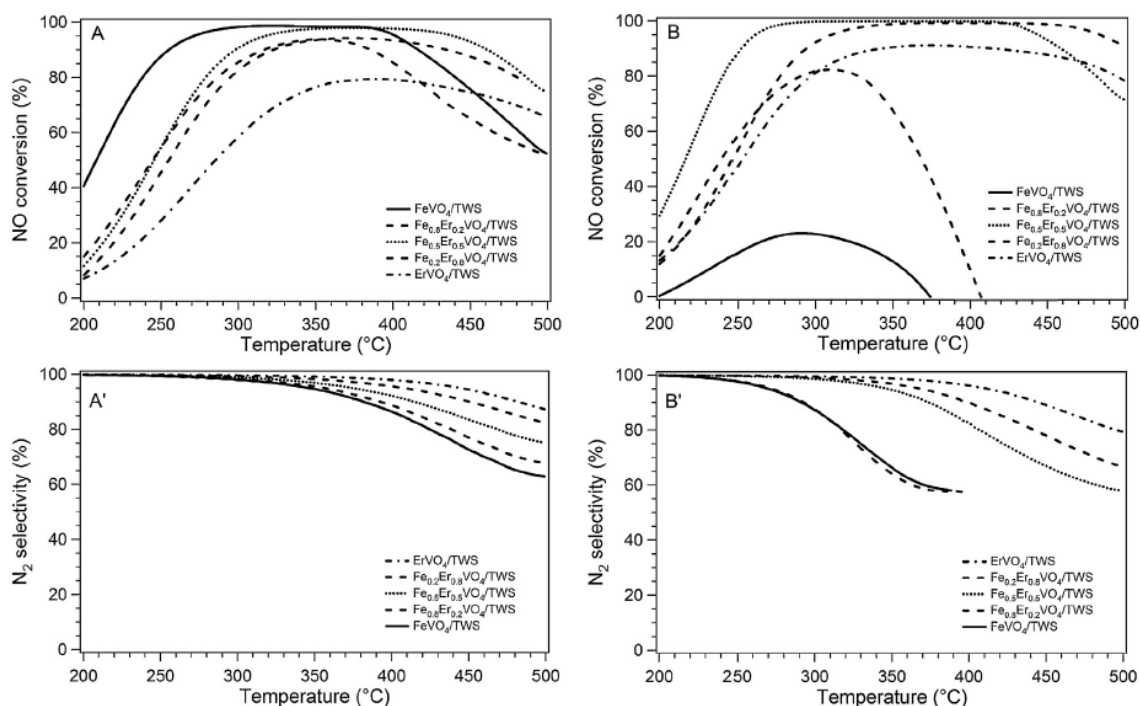


Figure 31: Activité et sélectivité en N_2 en standard-SCR des catalyseurs $\text{Fe}_{1-x}\text{Er}_x\text{VO}_4/\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ calcinés à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ (A et A') et à 750°C (B et B'), conditions expérimentales: $200\text{ppm NO}/220\text{ppm NH}_3/2\% \text{O}_2/10\% \text{H}_2\text{O}/\text{GHSV}=180\text{kh}^{-1}$ (170).

De leur côté, Yue Peng et coll. (171) ont étudié l'activité d'un catalyseur supporté VO_x/CeO_2 pour la $\text{NH}_3\text{-SCR}$. Le support CeO_2 , préparé par voie hydrothermale, a été calciné sous air à 400°C ($S_{\text{BET}} = 98,4 \text{ m}^2/\text{g}$) puis imprégné par une solution de métavanadate

d'ammonium. Le précurseur obtenu est finalement calciné sous air à 400°C. Les auteurs ont étudié l'influence de la teneur en vanadium sur les propriétés physicochimiques des catalyseurs composites obtenus. La formation d'une phase mixte CeVO_4 est mise en évidence par spectrométrie Raman pour les teneurs élevées en vanadium ($\text{V}_{0,75}\text{Ce}$). En revanche, cette phase est absente pour son homologue $\text{V}_{0,37}\text{Ce}$ contenant deux fois moins de vanadium. L'adsorption d'ammoniac à 100°C montre une capacité d'adsorption sur $\text{V}_{0,75}\text{Ce}$ accrue reliée à une augmentation de la densité de sites de Brønsted. La concentration en sites de Brønsted a plus que doublé comparée au $\text{V}_{0,37}\text{Ce}$. Par contre, le nombre de sites de Lewis n'augmente que faiblement. En couplant les résultats obtenus par analyse Raman et NH_3 -TPD les auteurs concluent que l'augmentation de la quantité de sites de Brønsted proviendrait de la ségrégation d'une phase mixte CeVO_4 . Cette équipe a également étudié le mécanisme réactionnel de la réaction NH_3 -SCR. Leur conclusion est qu'à 150 et 250°C les espèces $\text{cis}-(\text{N}_2\text{O})_2^{2-}$ et dimères $(\text{NO})_2$ sont responsables de l'activité: ces espèces réagissent avec les espèces NH_3 adsorbés (sites acides de Lewis et de Brønsted). A haute température (350°C), les espèces nitrates et nitrites sont à leur tour impliquées dans le mécanisme réactionnel. Le schéma (Figure 32) extrait de cette publication résume ce mécanisme.

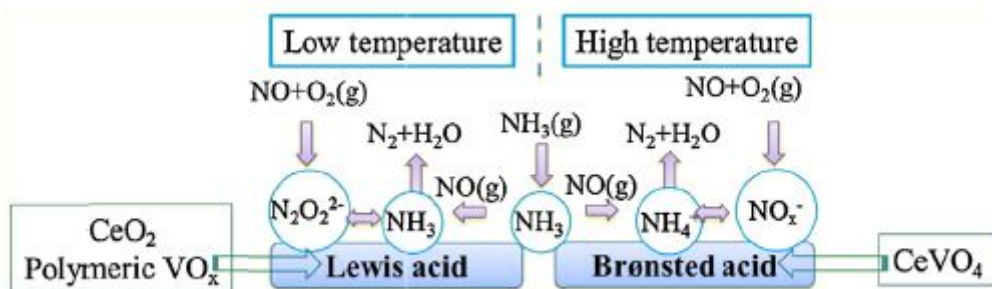


Figure 32 : Mécanisme de réaction du vanadium supporté sur cérium et CeVO_4 (171)

Au regard de ces observations, l'orthovanadate de cerium présente des propriétés rédox et acido-basiques qui pourraient s'avérer être intéressantes pour la NH_3 -SCR.

I.6. Conclusion

Cet état de l'art a donc mis en évidence l'intérêt d'un couplage DeNO_x -FAP. Cependant, le principal obstacle à cette combinaison est la stabilité hydrothermale du catalyseur NH_3 -SCR. La plupart des solides issus de la littérature ne peuvent conserver leurs propriétés catalytiques après de telles conditions hydrothermales. Récemment, des progrès

scientifiques ont permis la création et l'optimisation de solides résistants aux exothermes de température lors de la régénération du FAP. Ces formulations catalytiques et leur activité ont été introduites dans cette partie bibliographique. Les performances de ces solides et notamment leur conditionnement (hydro)thermale préalable sont présentés dans le Tableau 3. Il en ressort que leur stabilité dépend de l'utilisation d'un nouveau support, comme pour les zéolites Cu/SSZ-13 et Cu/SAPO-34 pour lesquels les pores de faible dimension et leur structure de type chabazite évitent la déalumination et la ségrégation de grosses particules de Cu_xO_y . La stabilisation de supports habituellement utilisés en NH_3 -SCR est la deuxième voie disponible pour l'obtention d'un catalyseur actif après un traitement hydrothermal sévère. Tel est le cas du support TiO_2 (TiO_2 - WO_3 - SiO_2) pour lequel l'ajout d'une phase d'orthovanadate de terre rare telle que CeVO_4 permet de stabiliser à plus haute température la structure anatase de l'oxyde de titane et ainsi de conserver ses propriétés physico-chimiques intrinsèques. De plus, cette phase pourrait également présenter une activité catalytique. Le changement de phase du support sous l'effet d'un vieillissement n'est pas toujours la première cause de chute d'activité mais simplement le frittage de celui-ci. L'ajout de stabilisants-dopants tel que les oxydes de tungstène permet de limiter la croissance des cristallites de cérine.

Nous proposons d'étudier les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques de CeVO_4 massique dans un premier temps. Dans un second temps, l'impact de l'insertion de tungstène du point de vue physico-chimique et catalytique fera l'objet d'une étude poussée.

Tableau 3 : Performances catalytiques des formulations catalytiques stables après des conditions (hydro)thermales sévères.

Catalyseur	Composition	Traitement thermique	Phases	S BET (m ² /g)	Composition du mélange réactionnel	X _{NO} , Conversion des NO _x	S N ₂ O	Réf
Cu/SAPO-34	0,6% massique en Cu	850°C/5h dans 10% H ₂ O+ air	Structure CHU	590m ² /g	<u>Standard-SCR</u> 1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ , 3,5% H ₂ O, 25000mL.g ⁻¹ .h ⁻¹ <u>Fast-SCR</u> NO/NO ₂ =542/458ppm, mêmes conditions que pour la Standard-SCR	<u>Standard-SCR</u> +80% sur 400-550°C <u>Fast-SCR</u> +95% sur 250-550°C	<u>Standard-SCR</u> 0% <u>Fast-SCR</u> 0%	106
CeWO _x	Mélange équimolaire en Ce et W	800°C/1h sous air	DRX à 500°C: CeO ₂ cubique(+WO ₃ , Ce ₂ (WO ₄) ₃)	70,5m ² /g (500°C/5h)	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 5% O ₂ , GHSV=250kh ⁻¹	+90% sur 275-425°C	<2% sur 275-425°C	153
Fe _{0,5} Er _{0,5} VO ₄ /TiO ₂ -WO ₃ -SiO ₂	9,2% massique en Fe _{0,5} Er _{0,5} VO ₄ Support TIONA-DT-58	750°C/10h sous air	DRX :ErVO ₄ , TiO ₂ anatase+(FeVO ₄)	30m ² /g	<u>Standard-SCR :</u> 200 ppm NO, 220 ppm NH ₃ , 2% O ₂ , 10% H ₂ O; GHSV=180kh ⁻¹ <u>Fast-SCR:</u> 180 ppm NO, 160 ppm NO ₂ , 340 ppm NH ₃ , 2% O ₂ , 10% H ₂ O; GHSV=180kh ⁻¹	<u>Standard-SCR:</u> +90% sur 250-450°C <u>Fast-SCR:</u> +90% sur 200-400°C	<u>Standard-SCR:</u> <5% sur 200-350°C <u>Fast-SCR:</u> <5% sur 200-400°C	170
CeVO ₄ /TiO ₂ -WO ₃ -SiO ₂	5% massique en Ce Support TIONA-DT-58	700°C/10h sous air	DRX:TiO ₂ anatase, CeVO ₄	43m ² /g	200 ppm NO, 200 ppm NH ₃ , 2% O ₂ , 10% H ₂ O; GHSV=180kh ⁻¹	+90% sur 270-350°C	Non précisé	169

I.7. Références

1. Air pollution fact sheet 2014, European Environment Agency, consulté le 09/01/2015.
2. www.developpement-durable.gouv.fr/Oxydes-d-azote-NOx.html, consulté le 05/01/2015.
3. "Le cycle du moteur à 4 temps DIESEL", www.mecanet.chez.com/moteur/mdies.htm, consulté le 15/12/2015. [En ligne]
4. P. Giansetti, mémoire de thèse, Université d'Orléans, 2005, HAL Id: tel-00110244.
5. "BP Ultra Low Sulphur Diesel", www.bp.com/content/dam/bp-country/fr_ch/PDF/TDS_BP_Ultra_LS_Diesel_f.pdf, consulté le 08/01/2015. [En ligne]
6. "Gazole sans soufre, l'Europe leader", http://www.moteurnature.com/actu/uneactu.php?news_id=26510, consulté le 03/01/2015. [En ligne]
7. Yves Maroselli, "Faut-il encore préférer un moteur Diesel", <http://www.lefigaro.fr/automobile/2011/03/22/03001-20110322ARTFIG00455-faut-il-encore-preferer-un-moteur-diesel.php>, consulté le 13/12/2014. [En ligne]
8. "Les moteurs conventionnels", <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Automobile-et-carburants/Les-moteurs-conventionnels>, consulté le 18/12/2014. [En ligne]
9. "La pollution automobile et techniques de dépollutions" par Radouane Sikel, www.amedev.ma/amedev_fr/formation/technique-de_depollution.php, consulté le 08/01/2015. [En ligne]
10. Bosch (1994), "Diesel Fuel Injection", Robert Bosch GmbH, 1994, <http://www.environment.gov.au/system/files/resources/00dbec61-f911-494b-bbc1-adc1038aa8c5/files/chapter6.pdf>, consulté le 09/02/2015.
11. "Diesel exhaust gas" par Hannu Jääsleläinen, https://www.dieselnat.com/tech/diesel_exh.php, consulté le 28/12/2014. [En ligne]
12. "Test Plan-2010-Toyota Prius", <http://www.tc.gc.ca/eng/programs/environment-etv-prius2010testplan-eng-1991.htm>, consulté le 05/02/2015.

13. "Calcul des émissions de polluants des véhicules automobiles en tunnel", http://www.cetu.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/CETU_DocInfo_Calcul_des_Emissions_2012.pdf, consulté le 11/01/2015. [En ligne]
14. http://www.wrapair.org/forums/msf/projects/offroad_diesel_retrofit/V2-S2_Final_11-18-05.pdf, consulté le 17/01/2015. [En ligne]
15. European Environment Agency, Air quality in Europe, EEA Report No 9 (2013), ISSN 1725-9177, consulté le 06/01/2015.
16. www.euromobile.ch/transfert/theorieSCR.pdf, consulté le 09/01/2015.
17. "EGR-Systems for Diesel Engines" par Simon Reifarth, <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:305816/FULLTEXT01>, consulté le 09/02/2015. [En ligne]
18. Y.B. Zeldovich, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, Acta Physicochim 1946.
19. *M.-A. Gomez-Garcia, mémoire de thèse, 20 décembre 2004, Université Louis Pasteur de Strasbourg (Strasbourg I).*
20. "Mecanismes de formation et moyens de réduction des polluants dus à la combustion" par R. Poujade, Editions Technip, 1973, consulté le 09/01/2015.
21. "Gaseous emissions", https://www.dieselnet.com/tech/emi_gas.php, consulté le 10/01/2015. [En ligne]
22. "Trends in NOx and NO2 emissions and ambient measurements in the UK" par Carslaw, D., S. Beevers, E. Westmoreland, M. Williams et al., 2011., UK Department for Environment, Food and Rural Affairs, July 2011, consulté le 12/01/2015.
23. "Phase 1 Of "The Advanced Collaborative Emissions Study" par I.A Khalek, T.L. Bougher, P.M. Merritt, CRC Report: ACES Phase 1, Coordinating Research Council, Alpharetta, GA, USA, June 2009, consulté le 13/01/2015. [En ligne]
24. "Fiche toxicologique: Monoxyde d'azote, peroxyde d'azote" par N. Bonnard, M.-T. Brondeau, T. Clavel, D. Jargot, M. Falcy, O. Schneider, fiche toxicologique, FT133, INRS, éditions 2006, consulté le 10/12/2014.
25. C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre et M. Ba, Revue des Maladies Respiratoires 2009, 6, 239-239.

26. "Seuil de Toxicité aigüe-Dioxyde d'azote (NO₂)" par S. Tissot et A. Pichard, Unité d'Expertise des Substances Chimiques (ETSC)-Direction des Risques Chroniques-Mai 2014, INERIS-DRC-03-47021-ETSC-STi-03DR164, consulté le 07/12/2014.

27. CITEPA, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/effet-de-serre/protoxyde-d-azote-n2o>, consulté le 21/12/2014. [En ligne]

28. "Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air: particules, ozone, dioxyde d'aote et dioxyde de soufre", Organisation Mondiale de la Santé, http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_fre.pdf, consulté le 05/01/2015. [En ligne]

29. "Monoxyde de carbone-CO", Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/aep-item/mo-noxyde-de-carbone>, consulté le 16/01/2015. [En ligne]

30. Emissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère-Seuils de toxicité aiguë-Monoxyde de carbone", Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), INERIS-DRC-09-103128-05616A, consulté le 23/12/2014.

31. "Oxydes de soufre (SO₂, SO₃)", http://www.environnement.public.lu/air_bruit/dossiers/PA-principaux_polluants_atmospheriques/SO2/index.htm, consulté le 21/01/2015. [En ligne]

32. "Des véhicules aux normes pour réduire la pollution de l'air", mars 2011, Direction générale des Infrastructures, des Transports et de la Mer, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/vehiculesauxnormes.pdf>, consulté le 08/01/2015. [En ligne]

33. "Commercial DOC Technologies" par W. Addy Majewski, https://www.dieselnet.com/tech/cat_pm.php, consulté le 07/12/2015. [En ligne]

34. A. Mayz, J. Klement, M. Ranalli et S. Schmidt, "Diesel Fuel Vaporizer: a way to reliable DPF regeneration", SAE-NA 003-01-50.

35. "What is a Diesel Oxidation Catalyst?", NETT Technologies Inc., <http://www.nettinc.com/information/emissions-faq/what-is-a-diesel-oxidation-catalyst>, consulté le 09/01/2015. [En ligne]

36. CAWDELL, <http://www.cawdellgroup.com/diesel-catalyst.html>, consulté le 23/01/2015. [En ligne]
37. CAWDELL, <http://www.cawdellgroup.com/diesel-catalyst.html>, consulté le 23/01/2015. [En ligne]
38. "Les filtres à particules pour diesel" par J.-F. Nadeau, <http://www.lautomobile.ca/news/les-filtres--particules-pour-diesel/1000229339/?&er=NA>, consulté le 05/12/2014. [En ligne]
39. "Le Filtre à particules additivé", PSA Peugeot Citroën, <http://www.psa-peugeot-citroen.com/fr/dossier/technologie-diesel/FAP-filtre-a-particules-additive>, consulté le 03/02/2015. [En ligne]
40. Gaétan Fouassier, <http://www.automotoconso.com/leblog/?p=135>, consulté le 07/01/2015. [En ligne]
41. Julian Marsh, PSA Peugeot Citroën, <http://www.citroenet.org.uk/miscellaneous/5th-stroke/5thstroke.html>, consulté le 02/01/2015. [En ligne]
42. Mémoire de thèse de A. Beurotte, 2011, l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris, HAL Id: pastel-00677124, consulté le 08/01/2015.
43. Ecovehicletuning, http://www.ecovehicletuning.com/egr_removal.htm, consulté le 04/02/2015. [En ligne]
44. D.T. Hountalas, G.C. Mavropoulos et K.B. Binder, Energy 33 (2008) 272-283.
45. "EURO4-EURO5 SCR versus EGR", VIALTIS, http://www.adblueonline.co.uk/downloads/papers/SCR_vs_EGR.pdf, consulté le 09/02/2015.
46. "Clean and cool", Terry Alger, <http://www.swri.org/3pubs/ttoday/Summer10/PDFs/Clean-and-Cool.pdf>, Technology Today, Summer 2010, D017542-6922, consulté le 25/01/2015.
47. "Le point Techno Euro 6 avec Truckeditions-solutrans 2013", Truck editions, <http://www.truckeditions.com/LE-POINT-TECHNO-EURO-6-avec.html>, consulté le 05/02/2015.
48. S. Matsuoto, Catalysis Today 29 (1996) 43.

49. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Lijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S.-I. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S.-S. Tateishi, K. Kasahara, *Catalysis Today* 27 (1996) 63.

50. W.S. Eplig, L.E. Campbell, A. Yezerets, NW. Currier, JE Parks, *Catal. Rev. Sci. Engl.*, 46 (2004), 163.

51. A. Alimin., S.F. Benjamin et C.A. Roberts (2009), *International Journal of Engine Research*, volume 10 (3): 149-164 (2009).

52. mémoire de thèse, L. Masdrag, LACCO, Université de Poitiers, 2006.

53. N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Kato, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara, SAE Tech. Paper 950809, (1995).

54. F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), 4428.

55. B. Westerberg, E. Fridell, *J. Mol. Catal. A*, 165 (2001), 249.

56. S. Matsumoto, *Toyota Tec. Rev.* 44 (1994) ,10.

57. A. Alimin., S.F. Benjamin et C.A. Roberts (2009), *International Journal of Engine Research*, volume 10 (3): 149-164 (2009).

58. P. Forzatti, *Catalysis Today* 62 (2000) 51-65.

59. M. Koebel, M. Elsener, SAE Technical Paper 2001-01-3625. 2001.

60. M. Seneque, F. Can, D. Duprez et X. Courtois, *Catalysts* 2015 (3) 1535-1553.

61. "L'AdBlue: sûr à manipuler, facile à stocker", Volvo Trucks, [www.volvotrucks.com/trucks/switzerland-market/fr-ch/societe/Volvo Trucks Worldwide/Les Valeurs Volvo/Environment/euro4_euro5/practicalities/Pages/safe_to_handle.asp](http://www.volvotrucks.com/trucks/switzerland-market/fr-ch/societe/Volvo%20Trucks%20Worldwide/Les%20Valeurs%20Volvo/Environment/euro4_euro5/practicalities/Pages/safe_to_handle.asp), consulté le 12/02/2015.

62. "SCRT-Réduction simultanée des particules de suie et des oxydes d'azote", HJS Emission Technology, <http://www.hjs.com/retrofit/produits/systemes-scr.html>, consulté le 04/02/2015. [En ligne]

63. "Système Compact de Dépollution SCR-Urée pour Intégration FAP", <http://pole-moveo.org/wp-content/uploads/2014/10/Ureenox-F.pdf>, consulté le 11/12/2014. [En ligne]

64. "Cinq technos pour un diesel plus propre", P. Ducamp, Renault PSA, L'Usine Nouvelle n°3307, <http://www.usinenouvelle.com/article/cinq-technos-pour-un-diesel-plus-propre.N186112>, consulté le 03/02/2015. [En ligne]
65. J.P. Chen et R.T. Yang, *Journal of Catalysis* 139, 277-288 (1993).
66. H. Sjövall, R.J. Blint et L. Olsson, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 1393-1405.
67. X. Hou, S.J. Schmieg, W. Li, W.S. Epling, *Catalysis Today* 197 (2012) 9-17.
68. N.-Y. Topsoe, J.A. Dumesic et H. Topsoe, *Journal of Catalysis* 151, 241-252 (1995).
69. D.P. Serrano, R.A. Garcia, M. Linares, B. Gil, *Catalysis Today*, volume 179, issue 1, 2012, 91-101.
70. G. Yang et L. Zhou, *J. Phys. Chem. B*, vol.110, No. 45, 2006.
71. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 1999, 188 (2), 332-339.
72. G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1973-1994.
73. W.E.J. van Kooten, J. Kaptein, C.M. Van Den Bleek et H.P.A. Calis, *Catal. Lett.* 1999, 63 (3-4), 227-231.
74. S. Branderberger, O. Kröcher, A. Tissler et R. Althoff, *Catalysis reviews*, 50: 492-531, 2008.
75. G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas et B. Coq, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 149-155.
76. S. Branderberger et O. Kröcher, A. Tissler et R. Althoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 4308-4319.
77. A. Grossale, I. Nova et E. Tronconi, *Catalysis Today* 136 (2008) 18-27.
78. A. MetteFrey, S. Mert, J. Due-Hansen, R. Fehrmann et C. Hviid Christensen, *Catal. Lett.* (2009) 130: 1-8.
79. O. Kröcher et M. Elsener, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 8588-8593.
80. J.Y. Yan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler et H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 161, 43-54 (1996).
81. G. Qi, Y. Wang et al., *Catal. Lett.* (2008) 121: 111-117.

82. J.D. Gale, R. Shah et M.C. Payne, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 61, 393-398 (1997).
83. "Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia: Fe/zeolite Catalyst Development and Reaction Analysis", M. Iwasaki, *R&D Review of Toyota CRDL*, Vol.42 No. 1 (2011) 21-32, consulté le 05/01/2015.
84. M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Soeger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal. B* 2006, 67 (3-4), 187-196.
85. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula et al., *Catal. Today* 2005, 100 (3-4), 217-222.
86. H.Y. Huang, R.Q. Long, R.T. Yang, *Appl. Catal. A* 2002, 235 (1-2), 241-251.
87. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 202, 207 (2), 224-231.
88. M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* 2004, 227 (2), 384-397.
89. M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M. Martina Pohl, A. Brückner, W. Grünert, *J. Catal.* 2005, 231 (2), 314-330.
90. H.-Y. Chen, El.-M. El-Malki, X. Wang, R.A. Van Santen, W.M.H. Sachtler, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 159-174.
91. R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.* 1999, 188 (2), 332-339.
92. R.Q. Long, T.T. Yang, *J. Catal.* 2000, 194 (1), 80-90.
93. Q. Sun, Z.X. Gao, H.-Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 2001, 201 (1), 89-99.
94. K. Hadjiivanov, H. Knozinger, B. Tsyntsarski et L. Dimitrov, *Catal. Lett.* 1999, 62 (1), 35-40.
95. Y.H. Yeom, J. Henao, *J. Catal.* 2005, 231 (1), 181-193.
96. M. Li, Y. Yeom, E. Weitz et W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 2006, 112 (3-4), 129-132.
97. G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino et E. Giamello, *J. Catal.* 1995, 152 (1), 75-92.
98. O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catalysis B*, 2006, 66 (3-4), 208-216.
99. H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *Catalysis Today* 1998, 42 (1-2), 73-83.

100. K. Krishna, M. Makkee, *Catal. Today* 2006, 114 (1), 23-30.
101. T. Blasco, A. Corma et J. Martinez-Triguero, *J. Catal.* 2006, 237 (2), 267-277.
102. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, R.L. Keiski., *Catal. Today* 2005, 100 (3-4), 217-222.
103. D.W. Fickel, E. D'Addio, *Appl. Catal. B: Environmental* 102 (2011) 441-448.
104. J.H. Kwak, G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi et C.H.F. Peden, *Journal of Catalysis* 275 (2010) 187-190.
105. J. Wang, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen et W. Li, *Appl. Catal. B: Environmental* 127 (2012) 137-147.
106. C. Petitto et G. Delahay, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 404-410.
107. *P. Granger et V.I. Parvulescu, Studies in Surface Science and Catalysis, n. 171, Elsevier Science, 2007.*
108. B. Kyu Yun, M. Young Kim, *Applied Thermal Engineering* 50 (2013) 152-158.
109. M.P Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi, *Chemical Engineering Journal* (2012).
110. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll et W. Weisweiler, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 208 (2004) 257-265.
111. P. Forzatti et L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* 3 (1996) 33-51.
112. J.L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello et F. Bregani, *J. Catal.* 155 (1995) 117-130.
113. L. Lietti, I. Nova et P. Forzatti, *Topics in Catalysis* 11/12 (2000) 111-122.
114. G.T. Went, L.-J. Leu, R.R. Rosin et A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 492-505.
115. L. Lietti, P. Forzatti et F. Bregani, *Ind. Engl. Chem. Res.* 35 (1996) 3884-3906.
116. P. Courtine, E. Bordes, *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 45-65.
117. L.J. Alemany, F. Berty, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo et M. Trombetta, *Appl. Catal. B*, issue 4, 3 december 1996, 299-311.
118. D.A.H. Hanaor et C.C. Sorell, *J. Mater. Sci.* (2011) 46: 855-874.
119. M. Suzana et P. Francisco et V. R. Mastelaro, *Chem. Mat.* 2002, 14, 2514-2518.

120. I.M. Pearson, H. Ryu, W. C. Wong et K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 381-382.
121. G. Oliveri et G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 511.
122. G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca et V.S. Escribano, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1239-1249.
123. G. Ramis, G. Busca, *Langmir* 8 (1992) 1744.
124. J.P. Chen, R.T. Yang, *Appl. Catal.* 80 (1992) 1356.
125. H. Eckert; I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6796.
126. E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti et S. Maleggi, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2965-2970.
127. N.-Y. Topsoe, J.A. Dumesic et H. Topsoe, *J. Catal.* 151 (1995) 241-252.
128. M. Inomata, A. Miyamoto, T. Ui, K. Kobayashi et Y. Murakami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 424.
129. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti , *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 1-36.
130. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee et M. Weibel, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10.
131. M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi et A. Wokaun, *J. Catal.* 209 (2002) 159-165.
132. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, *Chemical Engineering Science*, volume 62, Issue 18-20, September-October 2007, pages 5001-5006.
133. M. Kang, T.H. Yeon, E. Duck Park, J. Yie et J. Man Kim, *Catal. Lett.* vol.106, No.1-2, January 2006, 77-80.
134. K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener et A. Wokaun, *Appl. Catal. B: Environmental* 64 (2006) 72-78.
135. G. Qi, R.T. Yang et R. Chang, *Appl. Catal. B: Environmental* 51 (2004) 93-106.
136. F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini et J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental*, 3 (1994) 173-189.

137. M. Casapu, O. Kröcher et M. Elsener, *Appl. Catal. B: Environmental* 88 (2009) 413-419.
138. X. Wang, G. Lu et al., *J. Mater. Sci.* (2009) 44: 1294-1301.
139. J. Kaspar, P. Fornasiero et M. Graziani, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
140. M. Orzawa, *Scripta Materialia* 50 (2004) 61-64.
141. W. Shan, F. Liu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048.
142. R. Si, Y.-W. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 12481-12488.
143. S. Rossignol, Y. Madier et D. Duprez, *Catalysis Today* 50 (1999) 261-270.
144. G. Balducci, M.S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero et M. Graziani, *Chem. Mater.*, 2000, 12 (3), 677-681.
145. Z. Wang, Z. Qu , X. Quan et H. Wang, *Appl. Catal. A: General* 411-412 (2012) 131-138.
146. A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. dolcetti et J.T. Kiss, *Journal of Catalysis* 169, 490-502 (1997).
147. B. Levasseur, A.M. Ebrahim et T.J. Bandosz, *Langmuir* 2011, 27, 9379-9386.
148. S. Zhichun, W. Duan, X. Wu et Y. Jiang, *Journal of rare earths*, vol.28, No.5, Oct. 2010, p.727.
149. Z. Si, D. Weng, X. Wu, Y. Jiang et B. Wang, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1045-1048.
150. Z. Si, D. Weng, X. Wu, R. Ran et Z. Ma, *Catal. Commun.* 17 (2012) 146-149.
151. Y. Li, H. Cheng, D. Li, Y. Qin, Y. Xie et S. Wang, *Chem. Commun.*, 2008, 1470-1472.
152. L. Chen, J. Li et al., *Catal. Today*, 2010, 153, 77.
153. W. Shan, F. Liu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048.
154. Z. Lian, F. Liu et H. He, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 389-396.
155. Y. Peng, J. Li, X. Huang, X. Li, W. Su, X. Sun, D. Wang et J. Hao, *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 4515-4520.

156. Z. Lian, F. Liu et H. He, *Ind. Engl. Chem. Res.* 2014, 53, 19506-19511.
157. Christophe T.G. Petit, R. Lan et al., *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 525-531.
158. F. Luo, C.-J. Jia, R. Liu, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Materials Research Bulletin* 48 (2013), 1122-1127.
159. H. Wang, Y. Meng et H. Yan, *Inorganic Chemistry Communications*, vol.7, no.4, pp.553-555, 2004.
160. R. Jindal, M.M. Sinha et H.C. Gupta, *Spectrochimica Acta Part A*, vol.113, pp. 286-290, 2013.
161. F. Liu, X. Shao, Y. Yin, L. Zhao, Q. Sun, Z. Shao, X. Liu, X. Meng, *Journal of Rare Earths*, vol.29, no.2, pp.97-100, 2011.
162. S. Mahapatra, S.K. Nayak, G. Madras et T.N. Guru Row, *Industrial and Engineering Chemistry Research* vol.47, no.17, pp.6509-6516, 2008.
163. A.B. Garg, K.V. Shanavas et al., *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 203, pp.273-280, 2013.
164. L. Zhu, Q. Li et al., *Journal of Nanoparticle Research*, vol.9, no.2, pp.261-268, 2007.
165. A. Watanabe, *J. Solid State Chem.* 2000, 153-174.
166. C.T. Au, W.D. Wan, *Catalysis Letters* 37 (1996) 241-246.
167. Y. Shen, Y. Huang, S. Zheng, X. Guo, Z.-X. Chen, L. Peng et W. Ding, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6189-6194.
168. M.B. Bellakki, T. Baidya, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde et G. Madras, *Appl. Catal. B: Environmental* 84 (2008) 474-481.
169. M. Casanova, K. Scherz, J. Llorca et A. Trovarelli, *Catalysis Today* 184 (2012) 227-236.
170. M. Casanova, J. Llorca, A. Sagar, K. Scherz, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 241 (2015) 159-168.
171. Y. Peng, C. Wang et J. Li, *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 538-546.

PARTIE II: Techniques expérimentales

SOMMAIRE

PARTIE II : Techniques expérimentales	77
II.1. Préparation des catalyseurs	81
II.2. Les techniques de caractérisation des propriétés massiques	82
II.2.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)	82
II.2.2. Le Couplage Microscopie Electronique à Balayage (MEB)-sonde EDS	83
II.2.3. La Spectroscopie Raman	84
II.2.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	85
II.2.5. La Spectrométrie par Fluorescence X	85
II.2.6. La Réduction en Température Programmée (H ₂ -TPR)	86
II.3. Les techniques de caractérisation des propriétés de surface	87
II.3.1. La Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayon X (SPX)	87
II.3.2. La physisorption d'azote	90
II.3.3. La Désorption en Température Programmée (pyridine-TPD)	92
II.4. Conditions de l'étude de la réaction catalytique	93
II.4.1. Conditions de réaction et composition du mélange réactionnel	93
II.4.2. Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction	94
II.4.3. Protocole expérimentale pour l'étude de la réaction	95
II.4.4. Analyse quantitative de la composition des effluents gazeux	96
II.5. Références	98

II.1. Préparation des catalyseurs

Les solides $CeVO_4$ (ainsi que $CeV_{1-x}W_xO_4$) ont été préparé par voie hydrothermale.

Comme illustré dans la Figure 33, 3.59 g de Na_3VO_4 99,98% (Sigma-Aldrich) sont ajoutés à 50 mL d'eau distillée sous agitation jusqu'à dissolution complète. Une solution d'acide nitrique (3M) est alors versée goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 1,8. Dans ces conditions opératoires, l'espèce VO_2^+ prédomine. Une fois la solution stabilisée, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99% wt (Sigma-Aldrich) est ajouté au mélange. Dans le cas des solides partiellement substitués appelés $CeV_{1-x}W_xO_4$, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ a été utilisé pour compléter la solution. Une solution d'hydroxyde de sodium (1M) est alors ajoutée pour précipiter les précurseurs jusqu'à une valeur de pH stabilisée. La formation de l'orthovanadate de cérium s'accompagne d'une acidification de la solution (Équation 25 et Équation 26). Le mélange est alors transféré dans une bombe hydrothermale de 210 mL et puis chauffé à $180^\circ C$ pendant 24h. La suspension est alors récupérée par centrifugation, lavée avec de l'eau distillée (5 fois) et de l'éthanol (2 fois). Enfin, le solide est séché sous air sec à $80^\circ C$.

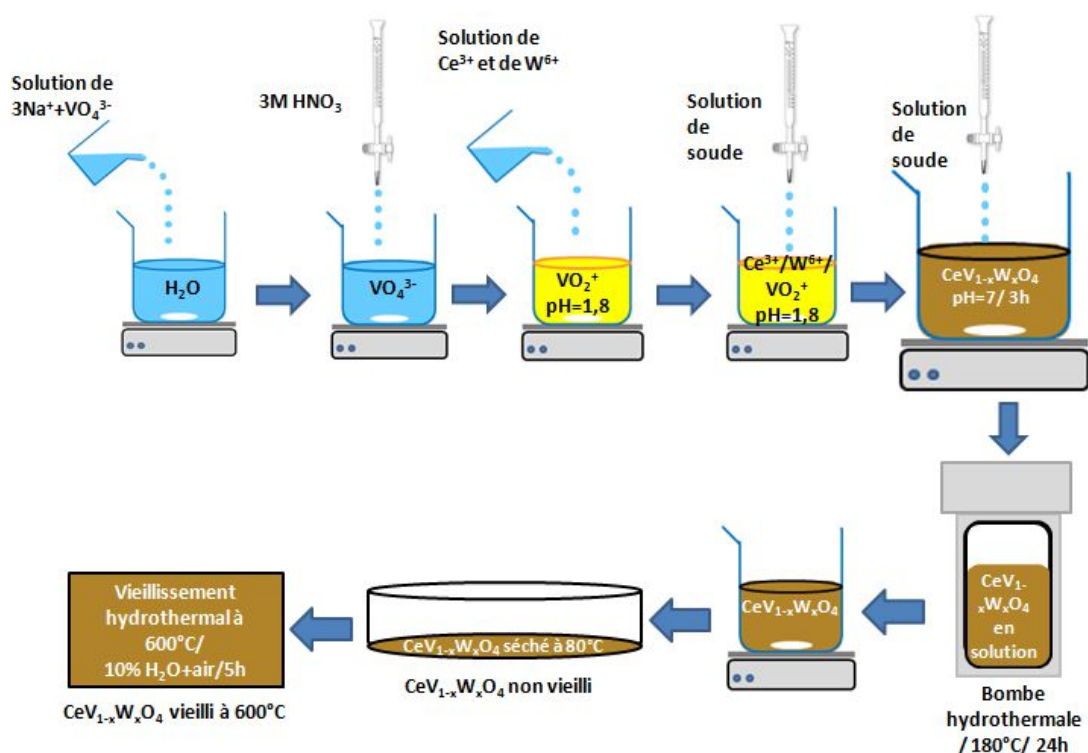
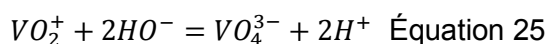


Figure 33 : Schéma du protocole de synthèse.





II.2. Les techniques de caractérisation des propriétés massiques

II.2.1. La Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale non destructive. Elle permet principalement d'identifier (et de quantifier) les différentes phases cristallines d'un solide.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Passeur équipé d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1}=1,5046\text{\AA}$ et $K_{\alpha 2}=1,54439\text{\AA}$). L'acquisition est effectuée à température ambiante avec un angle 2θ variant de 5 à 80°, un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 0,5s. Les positions et les intensités des raies observées sur les diffractogrammes sont ensuite comparées à celles données pour des solides référencés dans la base de données ICDD (International Centre for Diffraction Data) pour l'identification des phases.

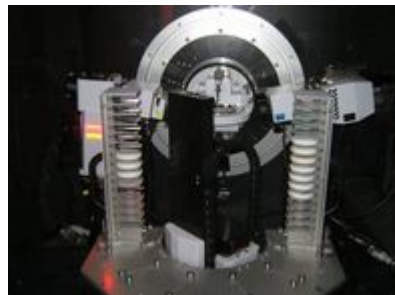


Figure 34 : Diffractomètre D8 Passeur au laboratoire.

La détermination de la taille moyenne des cristallites L repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Pour une orientation statistique des cristallites la taille moyenne des cristallites est donnée par la relation de Debye-Scherrer.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \text{ Équation 27}$$

L = taille moyenne des cristallites.

K : constante de Scherrer (0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction considéré).

λ : longueur d'onde monochromatique des rayons X.

θ : angle de diffraction Bragg (en radian).

β : largeur de la raie (en radian) ou FWHM.

L'équation n'est pas toujours valable, en particulier lorsqu'il y a superposition des raies de diffraction correspondant à différentes phases cristallines. Dans ce cas, les méthodes d'ajustement proposées prennent en compte toute l'information du diffractogramme. Lors de cette étude cette méthode n'a pas été nécessaire. Les tailles de cristallites ont été calculées à partir de l'Équation 27. La largeur à mi-hauteur est un paramètre important dans cette équation pour estimer la taille des cristallites. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'élargissement des raies. Ils sont classés en deux catégories : contribution instrumentale et celle de l'échantillon. La contribution instrumentale dépend des conditions d'opération comme la taille de l'échantillon pris, le rayon goniométrique. La deuxième contribution comprend la morphologie des cristallites et l'imperfection de la maille. L'influence de l'instrumentation sur la largeur des raies est déterminée de façon expérimentale en utilisant un échantillon de référence. Dans notre cas, c'est LaB_6 qui a servi d'étalon.

II.2.2. Le Couplage Microscopie Electronique à Balayage (MEB)-sonde EDS

Cette technique permet d'obtenir une image de la morphologie du solide en surface (MEB), de la répartition des phases (MEB) ainsi que de la composition des phases d'un échantillon (analyse EDS). La microscopie électronique à Balayage est donc utile pour déterminer la présence d'hétérogénéités dans le solide irradié.

La surface de l'échantillon est soumise à un faisceau d'électrons (produits par une cathode au tungstène) accélérés par une tension d'environ 30keV. Le faisceau est guidé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques et balaie la surface (déflexion du faisceau par des bobines électromagnétiques). Les électrons pénètrent dans le matériau (pénétration plus importante pour les éléments légers) et interagissent avec les atomes selon 3 différents modes, les 2 premiers correspondant à l'analyse MEB et le troisième à l'analyse EDS :

- Electron secondaire : L'électron primaire peut exciter l'atome en perturbant son nuage électronique. L'atome se désexcite en rejetant un électron appelé électron

secondaire dans un processus nommé diffusion inélastique. Ces électrons secondaires possèdent une faible énergie (<50eV) et représentent une information sur l'extrême surface. Cela permet de remonter à la topologie du matériau. Ces électrons sont ensuite déviés par un champ collecteur puis accélérés jusqu'à un scintillateur avant d'être amplifiés par un photomultiplicateur.

- Electrons rétrodiffusés : Les électrons primaires peuvent aussi traverser plusieurs couches atomiques avant de rebondir. Cette fois, la nature chimique du matériau influence leur nombre car plus l'atome est lourd, plus grand est son nombre de charges et plus difficile est l'absorption de l'électron. Un détecteur d'électron rétrodiffusé recueille les informations. La définition est donc plus faible (100 nm) mais le contraste est chimique.
- Les rayons X (ou photons X) : L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis par un détecteur spécifique et sont classés suivant leurs énergies. L'analyse EDS permet une mesure quantitative de la zone focalisée de l'échantillon.

Les analyses par MEB ont été effectuées sur un MEB environnemental FEI Quanta 200. L'analyse EDS est effectuée à l'aide d'un système Quantax de Bruker. Les poudres à analyser sont déposées sur un scotch de carbone sans métallisation préalable et la pression de la chambre est inférieure à 50 torr.

II.2.3. La Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés par effet Raman suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Par rapport à la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman permet également de

caractériser les solides amorphes. Il est utile de rappeler que la molécule doit être polarisable afin de pouvoir être détectée en spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre de type Labram (Jobin Yvon) en utilisant un laser double fréquence Nd : YAG correspondant à une longueur d'onde d'excitation de 532nm. La puissance du laser mesurée est de 0,2 mW. Un filtre optique D2 a été employé afin de minimiser la puissance du faisceau d'excitation, nos solides étant photosensibles. Un objectif de microscope (x100, Olympus) est utilisé pour focaliser le faisceau d'excitation et collecter les photons diffusés à travers un trou confocal (100 μ m). Après diffusion, le rayonnement est envoyé sur un réseau afin de séparer les photons selon leur fréquence. Ceux-ci sont ensuite analysés par un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. La raie du silicium à 520 cm^{-1} est utilisée comme référence pour la calibration de l'appareil.

II.2.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique complexe qui ne sera abordée que succinctement dans cette partie.

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique (axe OZ), les noyaux possédant un spin nucléaire non nul subissent une levée de dégénérescence du niveau d'énergie. Il est à noter que le noyau est alors soumis à un mouvement de précession de Larmor. Si l'échantillon est contraint à une fréquence sur l'axe OY (perpendiculaire à l'axe OZ), celui-ci peut rentrer en résonance si $U=U_0$, autrement dit si la fréquence correspond à la fréquence propre du noyau considéré. On constate alors qu'apparaît une aimantation selon l'axe OY qui peut être détectée et quantifiée.

Dans notre étude, la RMN du vanadium 51 a été effectuée afin d'examiner l'environnement chimique du vanadium et notamment de confirmer ou d'invalider la présence de vanadium sous forme V_2O_5 dans nos échantillons solides. L'appareil utilisé est un RMN 800 MHz fonctionnant à 18,8T.

II.2.5. La Spectrométrie par Fluorescence X

La spectrométrie par fluorescence X permet une analyse élémentaire précise. En outre, cette technique est non destructive.

La Figure 35 représente le fonctionnement de cette méthode de quantification. Un rayon X est envoyé sur l'échantillon et arrache un électron d'une couche interne d'énergie (E_0). Un électron d'une couche d'énergie supérieure (E_1) va alors combler cette lacune électronique. Cette stabilisation énergétique s'accompagne de l'émission d'un photon X secondaire d'énergie égale à $E=E_1-E_0$. Les photons X secondaires sont alors collectés et quantifiés par un détecteur. La fréquence des photons émis est spécifique d'un élément du tableau périodique. La quantification des éléments présents dans l'échantillon dépend donc de la quantité de photons X correspondant détectés et d'un facteur de réponse.

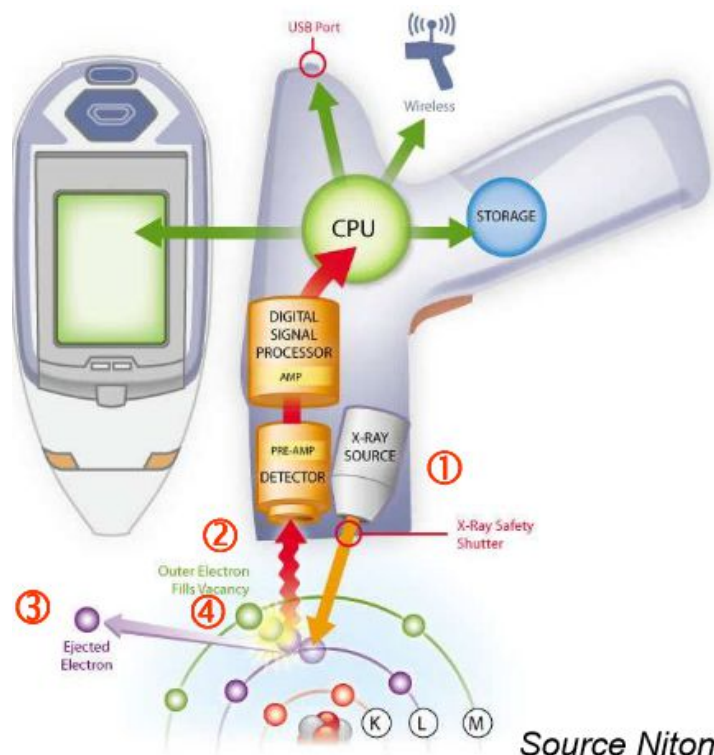


Figure 35 : Principe de la spectroscopie de fluorescence X

II.2.6. La Réduction en Température Programmée (H_2 -TPR)

La réduction en température programmée permet d'étudier la réductibilité du matériau en enregistrant la consommation d'hydrogène lors d'une élévation régulière de la température. Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. Le profil de consommation d'hydrogène dépend de nombreux paramètres : la

vitesse de montée en température, la concentration en H₂, le débit total du gaz, la masse de l'échantillon...

Les analyses ont été effectuées en utilisant les mêmes conditions. Les solides sont d'abord dégazés sous argon à 400°C pendant deux heures (10°C.min⁻¹, 3L.h⁻¹) afin d'éliminer toute trace d'eau, puis sont refroidis à température ambiante. La consommation d'hydrogène est ensuite mesurée au cours d'une montée en température de 20°C à 1000°C sous un mélange constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon. La vitesse de montée en température est de 10°C/min et le débit total de 3L.h⁻¹. La variation de concentration en hydrogène est suivie à l'aide d'un catharomètre. Une référence correspondant à la concentration maximum d'hydrogène est obtenue lorsque la chambre d'analyse est isolée. La quantité d'hydrogène consommée est ensuite obtenue après intégration de la surface du thermogramme enregistré.

II.3. Les techniques de caractérisation des propriétés de surface

II.3.1. La Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayon X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique permettant l'analyse de surface sur une épaisseur comprise entre 5 et 10nm. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière et va donc dépendre de la composition du matériau analysé. Cette technique permet d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon, de déterminer leur concentration atomique, l'environnement chimique local et le degré d'oxydation des éléments (sauf H). Selon le principe décrit par la Figure 36, les atomes en surface sont irradiés par un flux de rayons X monochromatique. L'absorption possible de l'énergie d'un photon entraîne l'éjection d'un électron. Les électrons émis sont accélérés et collectés en fonction de leur énergie cinétique mesurée. L'énergie cinétique de l'électron éjecté permet de déterminer l'énergie de liaison de ce même électron. Il est à noter que les électrons éjectés peuvent également provenir du phénomène Auger. Le spectre général obtenu présente des pics de différentes natures :

- Pics d'ionisation dus à l'éjection des électrons sous l'effet de la photo ionisation. Ces pics sont dépendants de l'énergie d'excitation de la source de rayonnement X. Ils se présentent sous la forme de singulets et de doublets, ceux-ci provenant d'une levée de dégénérescence due à un couplage spin-orbite. L'énergie relativement importante

de la source utilisée permet d'arracher des électrons appartenant à une couche interne de l'atome.

- Pics Auger qui proviennent de l'émission d'un électron des couches supérieures de l'atome ionisé. Cette émission est provoquée par la désexcitation de l'atome ionisé et est indépendante de l'énergie des rayons X incidents.

L'énergie cinétique des électrons récupérés permet de remonter à leur énergie de liaison :

$$E_l = h\nu - E_c \quad \text{Équation 28}$$

Pour que les énergies de liaison obtenues soient exactes, une calibration du spectromètre est nécessaire. Dans cette étude, l'énergie du niveau 1s de l'oxygène (O 1s) à 530,5eV sert de référence interne.

L'intensité du photopic est liée à la concentration atomique N_i de l'élément i considéré. Des paramètres tels que le flux de photons incidents sont difficiles à mesurer, une analyse semi-quantitative des rapports atomiques entre les éléments est donc souvent préférée. Pour illustrer ce propos, le rapport atomique N_A/N_B entre les différents atomes A et B est calculé à partir de l'Équation 29.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}} \right)^{-0.23} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \quad \text{Équation 29}$$

σ_i étant la section efficace de photo-ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur), E_{Ci} l'énergie cinétique et I_i l'intensité du photopic de l'élément i considéré.

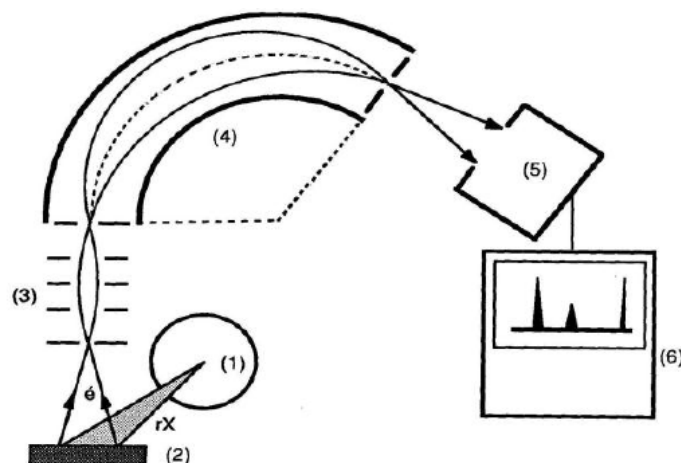


Figure 36 : Principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X. (1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Les mesures XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre AXIS Ultra DLD Kratos (cf. Figure 37). Le système comprend une source de rayons X monochromatique et une anode double Al-Mg. La source standard d'aluminium (150W) a été utilisée dans cette étude. Une lentille magnétique permet une bonne efficacité de collection et de résolution spatiale. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10^{-8} mbar. Cette chambre est couplée à une chambre de préparation (10^{-6} mbar) permettant le transfert des échantillons vers la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant. Une décomposition spectrale des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme CasaXPS et en prenant en compte des composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes. Enfin, des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base linéaire. Un spectre global de l'échantillon $CeVO_4$ vieilli à $500^{\circ}C$ est représenté par la Figure 38 à titre d'exemple.



Figure 37 : Appareil AXIS Ultra DLD.

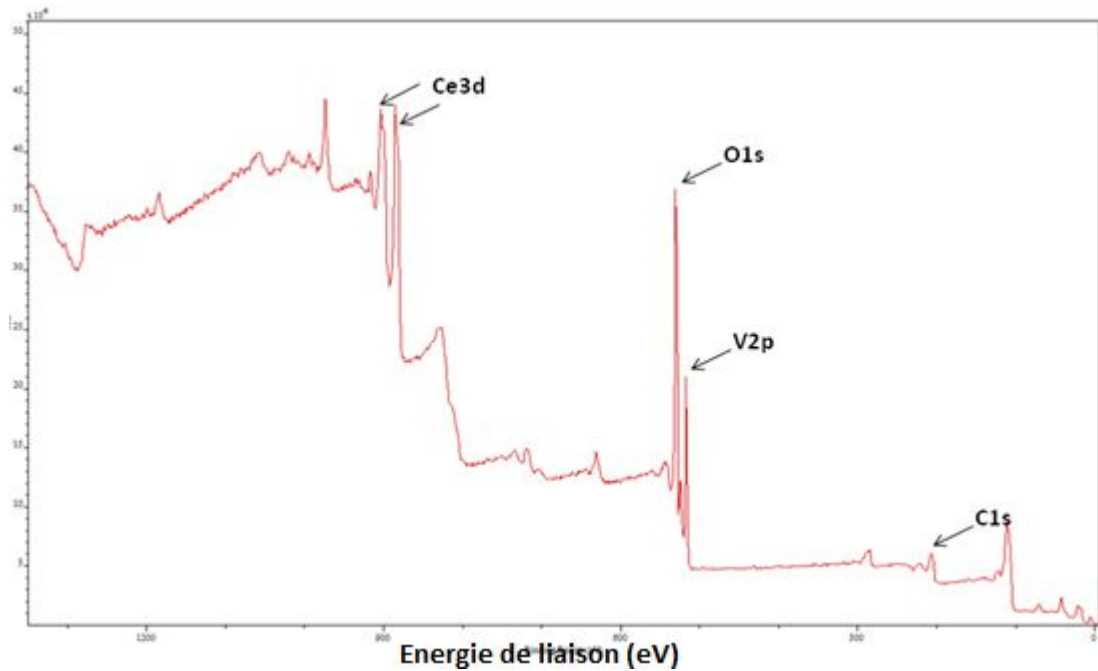


Figure 38 : Spectre XPS global du catalyseur CeVO_4 vieilli à 500°C .

II.3.2. La physisorption d'azote

La BET monopoint est une technologie qui repose sur la capacité d'un gaz tel que N_2 de recouvrir entièrement la surface du solide à basse température. Un détecteur TCD permet de détecter les variations de pression proportionnelles à l'adsorption (ou la désorption) de diazote.

La surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. Pour les catalyseurs massiques à base de CeVO_4 , les aires spécifiques des solides sont déterminées à l'aide d'un appareil FlowSorb III (Micromeritics). La technique utilisée est la méthode B.E.T. monopoint. Préalablement, l'échantillon analysé est chauffé sous vide à 100°C pendant 45 minutes pour éliminer les impuretés résiduelles adsorbées (ainsi que l'eau) sur le catalyseur au cours de son stockage à l'air.



Figure 39 : Appareil B.E.T. FlowSorb III du laboratoire.

La mesure est effectuée dans l'intervalle de pression relative $0,05 < P/P_0 < 0,35$ pour assurer statistiquement une monocouche de molécules d'adsorbat à la surface. Dans ces conditions, les aires spécifiques peuvent être calculées à partir de la quantité de gaz physisorbé (N_2) à -196°C selon l'équation BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{MC}} + \frac{C-1}{V_{MC}C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Équation 30}$$

- V : le volume du gaz adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à la pression relative P/P_0 .
- C : la constante B.E.T. qui s'exprime sous la forme : $C = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$ avec E_1 , la chaleur d'adsorption sur la surface nue du solide et E_L , la chaleur de liquifaction sur une surface recouverte par l'adsorbat.
- V_{MC} : le volume d'adsorbat par unité de catalyseur correspondant à l'obtention de la monocouche.
- P : pression d'équilibre
- P_0 : pression de vapeur saturante correspondant à la pression atmosphérique

De cette équation, le volume adsorbé V_{MC} en monocouche peut être estimé. On peut remonter alors à la surface BET de l'échantillon grâce à l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_{MC} 10^{-20}}{m V_n} \quad \text{Équation 31}$$

- m : masse de solide analysé (g)
- Na : nombre d'Avogadro (molécules par mol)
- V_{MC} : volume de la monocouche (cm³.g⁻¹)
- σ : aire occupé par une molécule d'adsorbat (Å²; 0.162Å² pour N₂)
- V_n: volume molaire de l'adsorbat (cm³.mol⁻¹)

II.3.3.La Désorption en Température Programmée (pyridine-TPD)

La pyridine a la propriété de pouvoir s'adsorber à la fois sur les sites acides de Brønsted et de Lewis du catalyseur considéré. La densité mais également la force des sites considérés sont quantifiés à l'aide d'un analyseur infrarouge (Spectromètre FTIR Nicolet Protégé 460) fonctionnant en transmission.

Tout d'abord, une pastille normalisée à 201mm² est chargée dans la partie cellule du montage. Le catalyseur est alors purifié (désorption des impuretés) sous un vide de l'ordre de 10⁻³mbar à 450°C pendant 2 heures. L'adsorption de la pyridine est effectuée à température ambiante (1Torr de pyridine injecté). Après évacuation, les spectres infrarouges sont obtenus pour les désorptions successives à 50/100/150/200/250°C durant 15 minutes.

Afin de normaliser les résultats obtenus, la pastille de catalyseur est pesée et planimétrée selon l'Équation 32 afin de ramener tous les spectres à une surface complète (2,01cm²) et une masse de 10mg.

$$\text{facteur de correction} = \frac{10}{\left(\frac{m_{final*2,01}}{2,01-S_{manquante}}\right)} \quad \text{Équation 32}$$

Afin de quantifier les quantités de pyridine adsorbées sur le solide, les coefficients d'extinction molaires permettent de relier l'aire d'une bande IR à un nombre de vibrateurs selon l'Équation 33 :

$$A = \frac{\varepsilon \times n}{S} \quad \text{Équation 33 avec:}$$

- A: aire de la bande (cm⁻¹).
- ε: coefficient d'extinction molaire (cm.mol⁻¹).
- n: nombre de vibrateurs (mol).
- S: surface de la pastille (cm²).

II.4. Conditions de l'étude de la réaction catalytique

Les compositions des gaz d'échappement de moteurs Diesel sont généralement complexes avec des polluants atmosphériques présents dans des concentrations généralement très faibles (quelques centaines de ppm) coexistant avec les gaz majoritaires CO₂, H₂O et O₂ (5 à 15%). Comme décrit précédemment dans la partie bibliographique, le mélange réactionnel dépend de nombreuses conditions : conditions moteur, emplacement des différents systèmes de dépollution... A l'exception de la mise en forme du catalyseur directement imprégné dans le filtre à particule, nous avons adopté des conditions opératoires comparables aux conditions réelles avec notamment un rapport NO/NO_x fluctuant.

II.4.1. Conditions de réaction et composition du mélange réactionnel

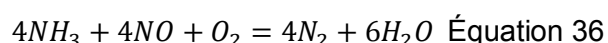
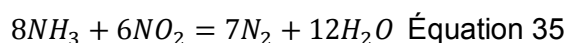
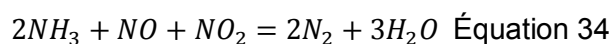
Les compositions gazeuses utilisées pour nos tests catalytiques sont données dans le Tableau 4. L'hélium est utilisé comme gaz diluant afin de pouvoir mesurer le diazote formé au cours de la réaction.

Tableau 4: Composition des gaz dans le flux réactionnel.

Gaz	NO _x	NH ₃	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Teneur (% volumique)	0,04	0,04	8,00	10,00	10,00

Le rapport NO/NO₂ dépend de nombreux facteurs : proportion en O₂, température, présence d'un DOC (Diesel Oxidation Catalyst) en amont... Afin de prendre en compte la fluctuation de la proportion NO/NO_x dans la ligne de dépollution, 3 rapports NO/NO_x réalistes ont été choisis :

- NO/NO_x = 1/2 soit 200 ppm de NO et 200ppm de NO₂. La réaction "fast-SCR" prédomine (Équation 34).
- NO/NO_x = 3/10 soit 120ppm de NO et 280ppm de NO₂. La réaction "NO₂-SCR" prédomine (Équation 35).
- NO/NO_x = 1/1 soit 400ppm de NO. La réaction standard-SCR prédomine (Équation 36).



II.4.2. Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction

Le dispositif expérimental est décrit par le Schéma 1. Le flux entrant dans le réacteur est contrôlé au moyen de débitmètres massiques Brooks 5850S, 5850SE et 5850TR. Les gaz sont préalablement détendus à une pression de 3 bars avant introduction en tête de réacteur. Les différents flux gazeux (hors NH₃) sont homogénéisés dans un mélangeur avant d'être introduits dans le réacteur. L'ammoniac dilué est envoyé hors mélangeur en direction de l'évaporateur afin d'éviter la formation de nitrate d'ammonium en présence de NO₂ (ligne en amont du mélangeur non chauffée). Un excès d'hélium est envoyé vers l'évaporateur afin d'obtenir un débit suffisant pour entraîner de façon constante la vapeur d'eau. Le mélange NH₃+He est ajouté au reste du flux réactionnel en entrée de réacteur.

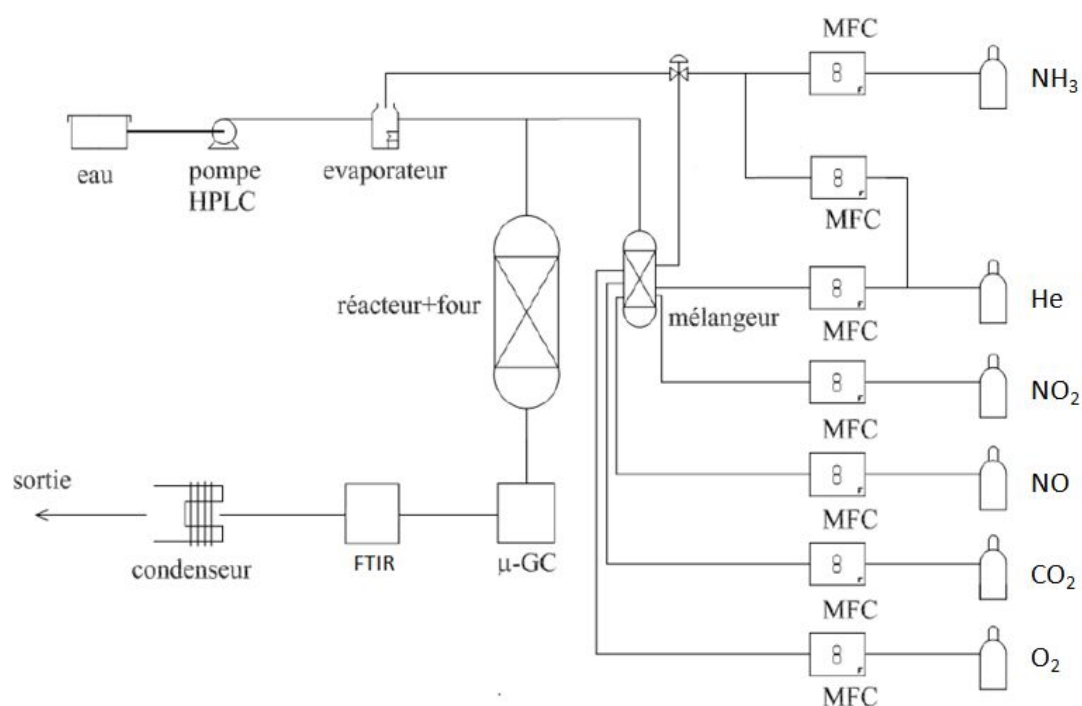


Schéma 1 : Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction catalytique.

Le réacteur est un réacteur dynamique à lit fixe en quartz travaillant à la pression atmosphérique. Les réactions sont étudiées à temps de contact constant égal à $250000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple plongeant directement dans le lit catalytique et le réacteur est chauffé à l'aide d'un four électrique. Une quantité de 80mg de catalyseur (tamisé entre 150 et $300 \mu\text{m}$) est mélangé à 1g de SiC afin d'améliorer la diffusion thermique dans le lit catalytique. Le débit total gazeux est fixé à $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Les effluents en entrée et sortie de réacteur sont maintenus à une température de 180°C afin d'éviter la formation de nitrate d'ammonium. Le mélange gazeux « outlet » est quantifié à l'aide d'un IR à Transformée de Fourier et d'une μGC . En aval de ces appareillages, l'eau est éliminée à l'aide d'un condenseur à effet Peltier maintenu à une température de 5°C .

II.4.3. Protocole expérimental pour l'étude de la réaction

Avant de tester l'activité catalytique des solides, ceux-ci sont d'abord conditionnés par un vieillissement in-situ à 500°C ou 600°C . Les vieillissements à 850°C , 950°C et 1050°C simulent les conditions hydrothermales nécessaires à la régénération du FAP. le solide étudié est vieilli in-situ sous air humide (10% H_2O dans l'air) avec un GHSV de $41666 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, une montée de température de 5°C et un plateau de température d'une durée de 5 heures.

Après chaque vieillissement, le catalyseur est testé successivement sous 3 conditions réactionnelles ($\text{NO}/\text{NO}_x=1/2$; $\text{NO}/\text{NO}_x=3/10$ et $\text{NO}/\text{NO}_x=1$) de 200°C à 550°C (450°C pour un vieillissement à 500°C). Les performances des catalyseurs sont évaluées en température programmée (TPR) avec une vitesse de montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Il peut être noté que pour les caractérisations physico-chimiques, les solides sont vieillis ex-situ sur un autre montage créé spécifiquement pour cette finalité.

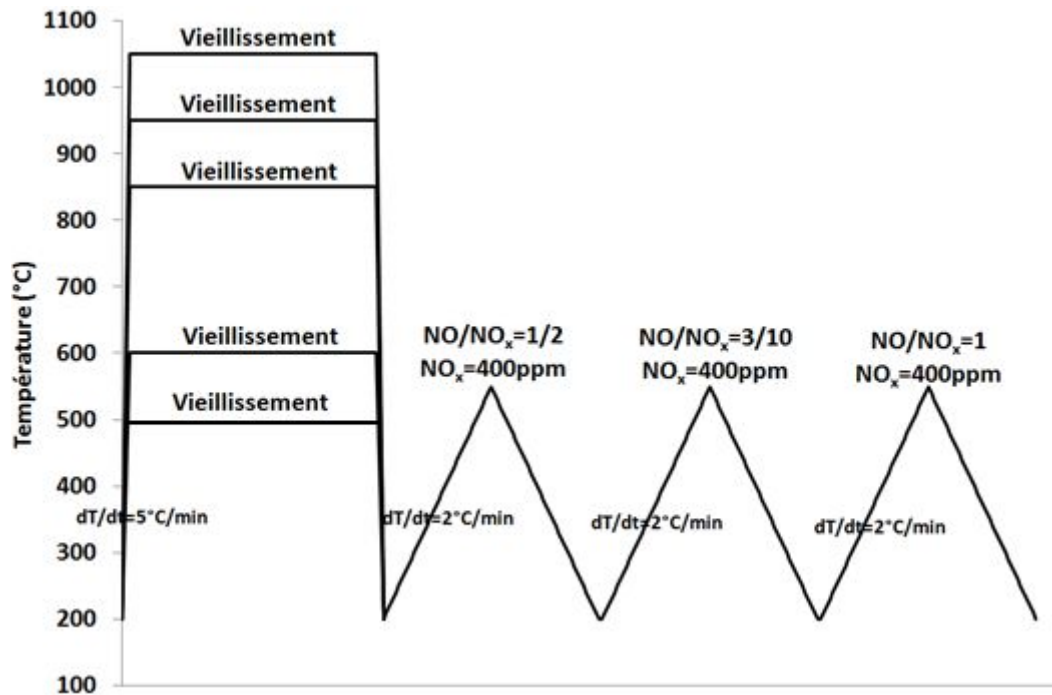


Figure 40 : catalytique utilisé pour l'étude des performances en NH_3 -SCR des catalyseurs.

II.4.4. Analyse quantitative de la composition des effluents gazeux

L'analyse par chromatographie est réalisée sur les effluents séchés directement en sortie de réacteur avec un μGC CP4900 Varian équipé d'un Filtre à membrane "Genie Filter". Les lignes de prélèvement et les injecteurs de la μGC sont chauffés à 60°C . La μGC est équipée de deux colonnes indépendantes munies chacune d'un détecteur à conductivité thermique (micro TCD). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Un tamis moléculaire 5\AA (MS5A) permet de séparer N_2 , O_2 et NO . Une autre colonne de type Porapak (PPQ) sépare CO_2 , N_2O et H_2O . En raison d'une élution trop lente de NO , sa quantification sera obtenue à partir d'une autre technique.

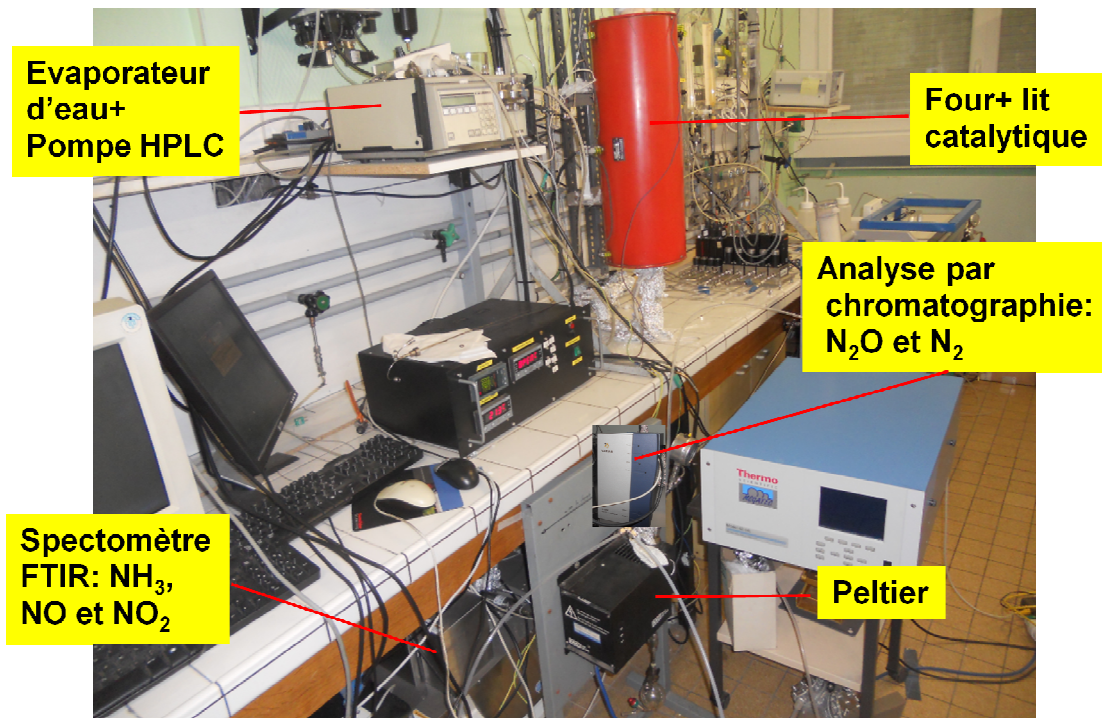


Figure 41 : Montage catalytique utilisé.

La quantification en μGC est effectuée par un étalonnage interne des aires des pics et grâce aux coefficients de réponse préalablement estimés à partir des droites d'étalonnage.

Les autres gaz azotés : NO , NO_2 et NH_3 sont quantifiés à l'aide d'un infrarouge à transformée de Fourier, modèle IGS Antaris de Thermo Scientific. Leur concentration est obtenue grâce une calibration manuelle obtenue à partir de la hauteur des pics correspondant à chaque espèce sur le spectre IR. Afin d'éviter la cristallisation de NH_4NO_3 dans la cellule, l'analyseur est maintenu à 180°C .

La conversion des NO_x est calculée à partir de la concentration en N_2 et N_2O selon l'Équation 37 :

$$X_{\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2} = \frac{2*(C_{\text{N}_2}+C_{\text{N}_2\text{O}})}{C_{\text{NH}_3\text{initiale}}+C_{\text{NO}_x\text{initiale}}} \quad \text{Équation 37}$$

La sélectivité en N_2O est déterminée à partir de l'Équation 38 :

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}}}{C_{\text{N}_2}+C_{\text{N}_2\text{O}}} \quad \text{Équation 38}$$

II.5. Références

1. B. Xie, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo et Y. Guo, *J. Clust. Sci.* (2011) 22 : 555-561
2. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Hand Book of Heterogeneous, volume 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
3. G. Engelhardt, D. Michel, "High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley and Sons, New York, 1987
4. www.nachi.org/xrf-french.htm
5. J.W. Nieman Sverdriet, "Spectroscopy in Catalysis", Wiley, VCH, Weinheim, 1995
6. J.R. Anderson, K.C. Pant, "Introduction to characterization and testing catalyst", Academic Press, Boston, 1985

**PARTIE III : Performances des catalyseurs de référence en
réduction catalytique sélective des NO_x par NH₃**

SOMMAIRE

PARTIE III : Performances des catalyseurs de référence en réduction catalytique sélective des NO_x par NH₃	99
III.1. Introduction	103
III.2. Description des catalyseurs de référence et conditions d'étude de la réduction catalytique des NO _x	103
III.2.1. Composition des catalyseurs	103
III.2.2. Conditions d'étude de la réaction	104
III.3. Activité des catalyseurs de référence	105
III.3.1. Activité des catalyseurs après vieillissement hydrothermal à 600°C	105
III.3.2. Catalyseur "oxydes mixtes"	107
III.3.3. Catalyseur "zéolite"	110
III.3.4. Influence de la température de vieillissement sur les performances catalytiques des références "oxydes mixtes et "zéolite"	113
<i>III.3.4.1. Influence de la température de vieillissement sur les performances en fast-SCR</i>	114
<i>III.3.4.2. Influence de la température de vieillissement sur les performances en NO₂-SCR</i>	116
<i>III.3.4.3. Influence de la température de vieillissement sur les performances en standard-SCR</i>	117
III.4. Conclusion	119
III.5. Références bibliographiques	121

III.1.Introduction

L'incorporation du catalyseur de réduction sélective des NO_x par l'ammoniac (NH₃-SCR) dans le filtre à particules (FAP) nécessite la mise au point de formulations thermiquement stables, capables de résister à des exothermes pouvant atteindre des températures maximales allant au-delà de 850°C lors de la régénération du filtre à particules. Bien que de nombreux catalyseurs, tels que WO₃/V₂O₅-TiO₂(1) et Cu-Fe/ZSM-5(2), soient très actifs en réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac, peu d'études rapportent l'impact du vieillissement thermique sur leurs propriétés catalytiques (2) (3). Les catalyseurs à base de vanadium, réputés être les plus actifs et les plus sélectifs, souffrent d'une forte désactivation au-delà de 600°C conduisant à une perte d'activité et de sélectivité avec une formation significative de N₂O. Une part de cette désactivation peut également être associée à une perte d'éléments actifs. L'oxyde de vanadium peut se volatiliser ce qui pose problème compte tenu de sa toxicité. Les catalyseurs de référence dans le cadre du projet ANR UREENO_x ne contiennent pas de vanadium et ont la particularité d'être stables aux températures de fonctionnement des systèmes combinées SCR-FAP ou SCRoF (4) (5) (6) (7). L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier leur activité catalytique à l'échelle du laboratoire mais dans des conditions de fonctionnement réalistes avec des mélanges gazeux dont la composition est représentative des gaz d'échappement. Ces données serviront de référence pour la suite de cette étude.

III.2.Description des catalyseurs de référence et conditions d'étude de la réduction catalytique des NO_x

III.2.1.Composition des catalyseurs

Le premier catalyseur de référence est un mélange d'oxydes dont l'un est à base de zirconium. La surface spécifique de ce catalyseur est de 50 m²/g après 16 heures de vieillissement à 600°C et 47 m²/g après vieillissement à 850°C témoignant une bonne stabilité thermique.

Le second catalyseur de référence est une zéolite dont la composition et la structure ne seront pas mentionnées dans ce mémoire.

Ces deux catalyseurs seront nommés « oxydes mixtes » et « zéolite » dans les chapitres suivants.

III.2.2. Conditions d'étude de la réaction

Les performances des catalyseurs sont étudiées en température programmée (TPR) avec un gradient de température de 2°C/min. Préalablement le catalyseur est vieilli *in situ* à 600°C pendant 5 heures sous air humide (10% H₂O dans l'air) avec une vitesse volumique horaire (GHSV) de 42000mL.h⁻¹.g⁻¹.

Les performances catalytiques sont évaluées dans les conditions réactionnelles correspondant à des rapports (NO/NO_x=1/2 ; 3/10 et 1) entre 200°C et 550°C (GHSV=250000mL.h⁻¹.g⁻¹). Les mesures d'activité catalytique ont été réalisées en présence de 10% en H₂O, 10% CO₂, 8% O₂, 400ppm de NO_x (NO+NO₂), 400ppm de NH₃. L'activité du catalyseur vieilli à 600°C sera tout d'abord examinée en fonction du rapport NO/NO_x. Dans un deuxième temps, l'impact du vieillissement sur les performances mesurées pour chaque rapport molaire NO/NO_x sera étudié (vieillissement à 600°C, 850°C, 950°C et 1050°C). La Figure 42 illustre le protocole catalytique précédemment cité.

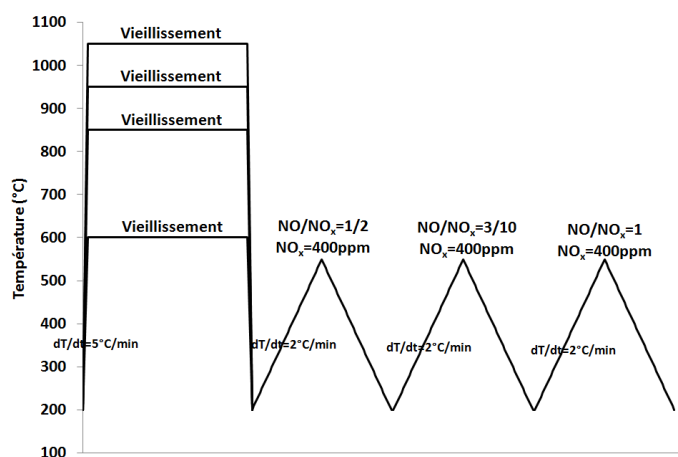
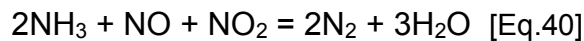
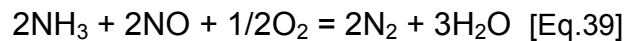


Figure 42: Cycle catalytique réalisé pour l'étude des performances en NH₃-SCR de la référence.

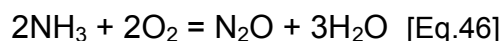
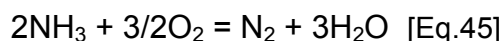
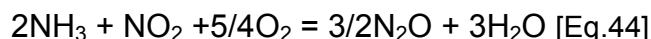
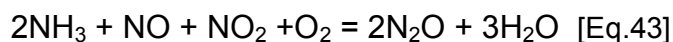
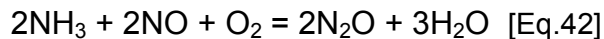
III.3. Activité des catalyseurs de référence

III.3.1. Activité des catalyseurs après vieillissement hydrothermal à 600°C

Selon les rapports NO/NO_x différentes réactions peuvent être promues à la surface des catalyseurs. Les principales sont associées à la réduction sélective des NO_x en diazote dans les conditions standard-SCR [Eq.39], fast-SCR [Eq.40] et NO₂-SCR [Eq.41].



D'autres réactions peuvent se produire, en particulier celles conduisant à une réduction incomplète des NO_x en N₂O et l'oxydation préférentielle de l'ammoniac qui peut également conduire à la production de NO, N₂O et N₂.



Les Figure 43 (A) et (B) illustrent respectivement l'activité catalytique des catalyseurs « oxydes mixtes » et « zéolite » après un vieillissement thermique à 600°C. Nous reviendrons ultérieurement sur la description des différents processus réactionnels susceptibles d'intervenir à la surface qui peuvent expliquer les variations de comportements observées. Ceux-ci dépendent du rapport NO/NO_x et de la composition élémentaire des catalyseurs. Rappelons que les deux catalyseurs de référence appartiennent à deux familles différentes qui se différencient par la nature de la fonction redox et par leur capacité à adsorber plus ou moins fortement l'ammoniac (acidité de Lewis ou de Brønsted).

Les courbes de conversion et de sélectivité en fonction de la température ont été enregistrées pour différents rapports NO/NO_x sur les performances catalytiques correspondant aux conditions fast-, standard- et NO_2 -SCR. La comparaison des courbes de conversion montre que la composition influe sur le comportement aussi bien à basse qu'à haute température. On observe des conditions favorables pour les deux catalyseurs en conditions fast-SCR pour un rapport $\text{NO}/\text{NO}_x = 0,5$. Le catalyseur « *oxydes mixtes* » présente une courbe typique avec un optimum de conversion largement décrit dans la littérature mettant en évidence le rôle clé joué par NO_2 . Celui-ci est d'ailleurs mis en relief grâce à la comparaison des profils de conversion en conditions standard-SCR, en particulier aux faibles températures où le catalyseur « *zéolite* » perd 60% de son activité à 200°C par rapport à la condition Fast-SCR. Cette perte d'activité semble moins marquée pour le catalyseur « *oxydes mixtes* ». Les performances du catalyseur « *zéolite* » semblent beaucoup plus sensibles à la présence de NO_2 comme le souligne la courbe de conversion des NO_x enregistrée à basse température en conditions NO_2 -SCR qui converge vers des niveaux de conversion très proches de ceux enregistrés en conditions fast-SCR alors que ce n'est pas le cas pour la référence « *oxydes mixtes* » où au contraire l'activité en conversion est plus modérée. Cette comparaison souligne un pouvoir oxydant plus important du catalyseur « *oxydes mixtes* » à basse température. La fonction redox pouvant être, dans ce domaine de température, le facteur déterminant.

A haute température, les performances du catalyseur « *zéolite* » sont incontestablement supérieures. Globalement, il maintient une activité constante sur l'intégralité du domaine de température ce qui n'est pas le cas pour la référence « *oxydes mixtes* » où l'activité diminue quelle que soit la condition testée. Ce comportement est vraisemblablement en lien avec les propriétés acides des catalyseurs qui diffèrent notablement.

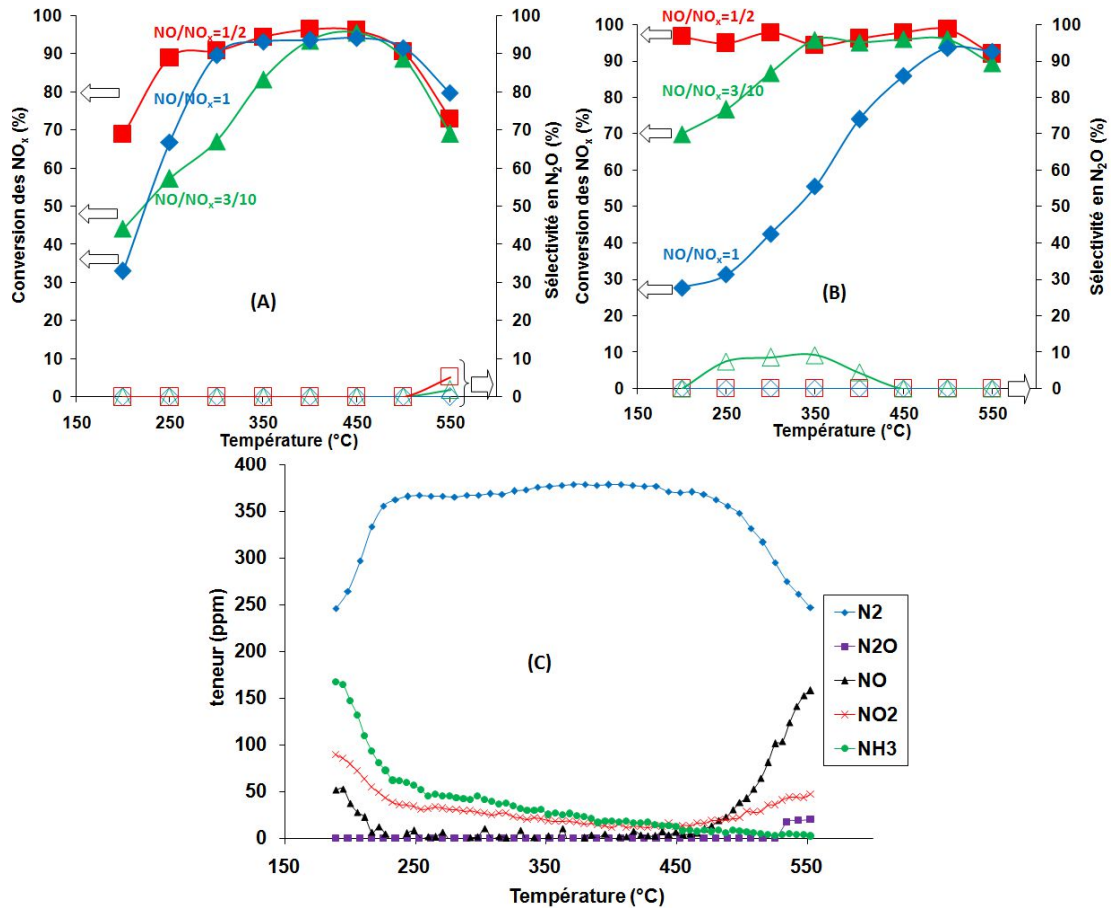
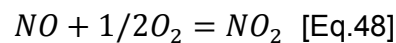


Figure 43 : Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O de la référence "oxyde" (A) et de la référence "zéolite" (B) en NH₃-SCR après un traitement hydrothermal à 600°C (10% H₂O + air). La Figure 43 (C) correspond à la courbe de concentrations de la référence "oxyde" en condition Fast-SCR après un traitement hydrothermal à 600°C.

III.3.2. Catalyseur « oxydes mixtes »

Pour le rapport NO/NO_x=1/2 correspondant à la réaction de Fast-SCR [Eq.40], les NO_x sont convertis sélectivement en N₂ à 69% dès 200°C puis la conversion se stabilise à 90-95% entre 250 et 500°C. Au-delà de 500°C, la conversion des NO_x diminue pour atteindre finalement 73% à 550°C avec l'apparition progressive de N₂O (sélectivité<10%). L'oxydation de l'ammoniac par O₂ [Eq.47] explique cette diminution d'activité. En effet, l'analyse de la phase gaz par la spectroscopie infrarouge (voir Figure 43 C) confirme l'augmentation de la teneur en NO dès 500°C en accord avec la réaction [Eq.47]. La formation de N₂O n'est pas favorisée sur ce catalyseur avec une sélectivité maximale de 6% en N₂O à 550°C correspondant à 20ppm de N₂O.

Pour un mélange réactionnel composé principalement de NO (Standard-SCR) [Eq.39], la courbe de conversion de NO_x se superpose à celle enregistrée en présence un mélange équimolaire en NO et NO₂ (fast-SCR) au-delà de 300°C. En deça de cette température une perte d'activité est observée. Contrairement aux mesures réalisées en présence d'un mélange équimolaire de NO et NO₂ (NO/NO_x=0,5), l'oxydation de NO en NO₂ s'avère être cinétiquement limitée à basse température [Eq.48]. Ainsi, la ré-oxydation des sites redox du catalyseur par NO₂ généralement proposée dans les mécanismes de type Mars-Van Krevelen serait lente à basse température en condition Standard-SCR. L'adsorption de NO₂ sous forme de nitrate facilite la ré-oxydation des sites rédox considérée comme l'étape limitante (8) (9). La désactivation en SCR à haute température pourrait être due en condition Fast-SCR à l'intervention de réactions concurrentes notamment l'oxydation compétitive de l'ammoniac en NO.



Il est intéressant de remarquer que le rapport NO/NO_x=1 est plus favorable comparé à NO/NO_x=3/10 à basse température. En effet, en condition NO₂-SCR [Eq.41] la conversion des NO_x est certes plus importante à 200°C qu'en standard-SCR (43 et 32% respectivement) mais l'activité du catalyseur augmente moins rapidement avec la température en présence d'un excès de NO₂. La conversion des NO_x atteint ainsi 90% dès 300°C en standard-SCR tandis que ce niveau de conversion est atteint qu'à partir de 400°C en NO₂-SCR. Au-delà de 400°C, la production de N₂ est proche pour les trois conditions opératoires étudiées. Pour les trois conditions, les courbes de conversion passent par un maximum avec une allure générale de type « *volcano* ». Cette allure de courbe s'explique souvent par une conversion de NO en N₂ limitée à basse température par une production lente de NO₂. A haute température, la décroissance d'activité en conversion des NO_x est liée à l'oxydation compétitive de NH₃ par O₂ (conversion des NO_x exclusivement en N₂ sur toute la plage de température). Au-delà de 500°C, des limitations thermodynamiques interviennent aussi, l'oxydation de NO en NO₂ est défavorisée.

Même si la composition du catalyseur « *oxydes mixtes* » n'a pas été dévoilée dans le cadre de ce projet, une comparaison du catalyseur oxyde industriel avec un catalyseur conventionnel WO₃-V₂O₅/TiO₂ du point de vue de la vitesse de réaction est possible (10). Ainsi, la Figure 44 présente les constantes de vitesse [Eq.49] (pour un réacteur parfaitement agité) mesurées sur des catalyseurs dans les trois conditions : Standard-SCR, Fast-SCR et NO₂-SCR. Les constantes de vitesse pour ces deux solides sont proches et présentent une évolution similaire (constantes cinétiques pour la référence « *oxydes mixtes* » calculées par nos soins suivant la même [Eq.49] utilisée pour l'obtention de Km

pour le solide de Madia (10)). On pourrait donc supposer que les performances catalytiques sont gouvernées par des mécanismes réactionnels proches voir identiques. Entre 150 et 350°C, la constante de vitesse en Fast-SCR s'avère plus élevée qu'en Standard-SCR. Cette tendance cinétique est également observée sur le catalyseur « oxydes mixtes » de référence. Dans son mémoire de thèse, G. Salvatore Madia (10) interprète cette différence d'activité par le rôle joué par NO₂ qui possède un pouvoir oxydant supérieur à l'oxygène, accélérant ainsi la ré-oxydation des sites vanadates. La constante de vitesse en conditions NO₂-SCR est supérieure à celle mesurée en conditions standard-SCR aux températures inférieures à 225°C. En revanche, les conditions standard sont plus favorables au-delà de cette température jusqu'à 500°C. A 500°C, les valeurs des constantes de vitesse pour ces 2 conditions convergent. Ce comportement observé sur WO₃-V₂O₅/TiO₂ pour la condition NO₂ et Standard-SCR caractérise également le catalyseur « oxydes mixtes » (convergence à 400°C pour ce solide).

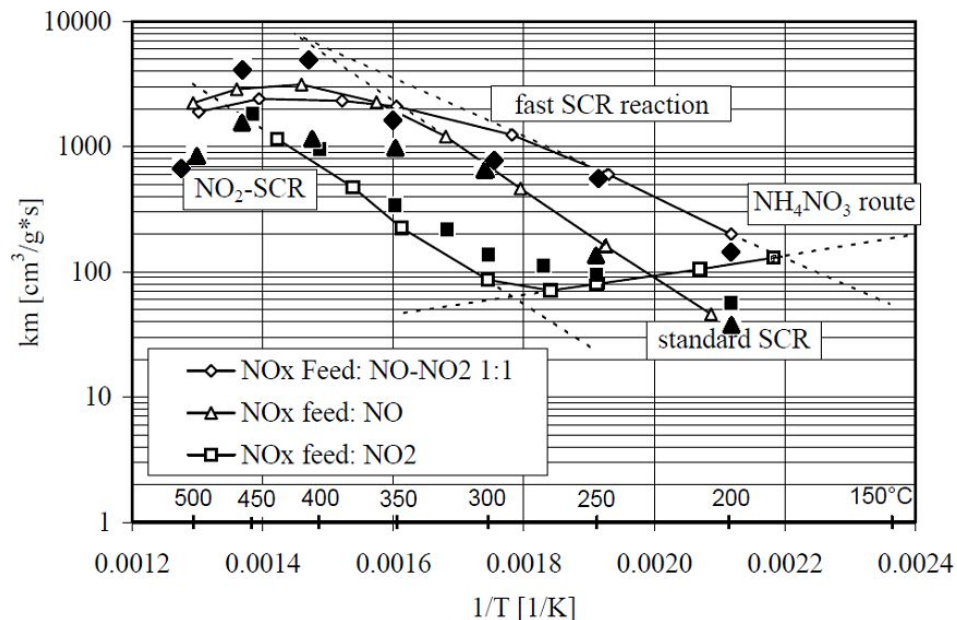


Figure 44 : Comparaison des constantes cinétique Km (cm³/g.s) (symboles vides) pour WO₃-V₂O₅/TiO₂ (3,1 et 8% massique en V₂O₅ et WO₃ respectivement), conditions de test catalytique : 1000ppm NO_x, 1000ppm NH₃, 5% H₂O, 10% O₂, GHSV=5x10⁵h⁻¹(10). Les constantes de vitesse pour le catalyseur « oxydes mixtes » conservent le même code symbole mais remplis (symboles entièrement noirs).

$$Km = \frac{V}{W} \left(\frac{NOxConv}{100-NOxConv} \right) \quad [\text{Eq.49}] \quad \text{avec :}$$

- Km : constante cinétique (cm³.g⁻¹.s⁻¹)
- V= débit volumique (cm³/s)

- W= masse de catalyseur (g)
- NO_xConv = conversion des NO_x (%)

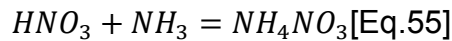
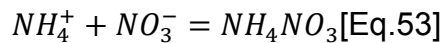
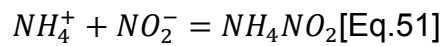
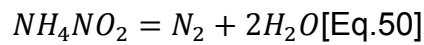
III.3.3. Catalyseur « zéolite »

La réduction des NO_x en N_2 sur le catalyseur « zéolite » est quasi-complète (95% en moyenne) en conditions Fast-SCR [Eq.40] dans le domaine de température de l'étude. Ce niveau de performances élevé peut s'expliquer par l'introduction dans le mélange réactionnel d'une quantité suffisante NO_2 pour accélérer la ré-oxydation des sites rédox, considérée comme l'étape lente du système. En effet, le dioxyde d'azote a un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène. Par contre, sa formation par oxydation de NO par O_2 est généralement limitée à basse température [Eq.48] (11) (12). Il est à noter que le maintien de l'activité à haute température confirme que le catalyseur est plus sélectif en NH_3 -SCR qu'en oxydation de l'ammoniac [Eq.47].

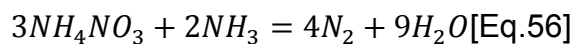
Pour un mélange réactionnel constitué majoritairement de NO, le catalyseur n'est actif qu'à haute température. La conversion des NO_x augmente avec la température. Cette conversion, proche de 28% à 200°C, atteint 73% à 400°C et se stabilise autour de 92% au-delà de 500°C. Ce manque d'efficacité à basse et moyenne température peut s'expliquer par une vitesse d'oxydation de NO en NO_2 faible (11) (12). Ce catalyseur présente probablement un pouvoir oxydant plus limité que celui caractérisant la référence « oxydes mixtes ». Conjointement, l'effet inhibiteur de l'ammoniac pour des températures égales ou inférieures à 350°C peut accentuer la perte d'activité du catalyseur « zéolite » (13) (14). Pour illustration, Devadas et coll. ont suggéré deux hypothèses (14) pour expliquer la faible oxydation de NO sur Fe-ZSM-5. La première hypothèse suppose l'adsorption compétitive de l'ammoniac plus forte que celle des NO_x sur les sites actifs pour $T < 350^\circ\text{C}$. La seconde hypothèse impliquerait une ré-oxydation limitée des centres rédox en raison d'une concentration disponible en oxydant faible, celui-ci réagissant préférentiellement avec l'ammoniac.

En NO_2 -SCR, l'activité en conversion démarre à 200°C à 70% de conversion de NO_x . Elle progresse ensuite au cours d'une augmentation de la température pour atteindre des niveaux de conversion proches de 100% à partir de 350°C similaires à ceux observés en conditions fast-SCR. La formation du N_2O apparaît entre 250 et 400°C (10% de sélectivité en moyenne).

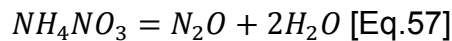
Ces évolutions de conversion et de sélectivité peuvent s'expliquer sur la base de travaux antérieurs. Pour des formulations de type Cu-zéolite et Fe-zéolite, la formation de N₂ en Fast et Standard-SCR pourrait être issue de la décomposition de NH₄NO₂ [Eq.50] ou d'un complexe nitrosamide, à forte concentration en NO₂. Le nitrate d'ammonium est probablement l'intermédiaire réactionnel clé du système (15). En NO₂-SCR, NH₄NO₃ peut provenir de l'oxydation de NH₄NO₂ [Eq.52], ce composé résultant de la réaction entre les nitrites et ammoniums de surface [Eq.51]. Il peut également être le produit de la réaction des nitrates avec les espèces ammonium en surface [Eq.53]. Cette voie de formation est proche de celle de la réaction [Eq.55](16) (17), l'acide nitrique nécessaire à cette réaction provenant de la réaction du dioxyde d'azote avec l'eau [Eq.54].



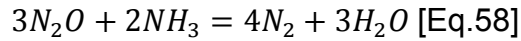
La réaction [Eq.56] est lente en NO₂-SCR, du fait de la stabilité des nitrates d'ammonium. Elle correspond à la décomposition et réduction de NH₄NO₃ en présence d'ammoniac (16) (17). Cette réaction conduit à la formation de N₂ (et de H₂O).



Cependant, le nitrate d'ammonium formé peut également se décomposer en N₂O (18) [Eq.57].



Cette réaction est probablement la cause principale de la formation du N₂O, favorisée entre 250 et 400°C (10% de sélectivité en moyenne) en NO₂-SCR. Au-delà de 400°C, la disparition du N₂O en milieu réactionnel riche en NO₂ peut être imputée à la réaction successive de réduction de N₂O par NH₃ [Eq.58] favorable dès 350°C et permettant la destruction totale du protoxyde d'azote dès 550°C sur Fe-ZSM5 (11) et sur Fe-BEA (19). Parallèlement, NO présent dans le mélange réactionnel peut réduire NH₄NO₃ en NH₄NO₂ selon la réaction inverse de [Eq.52] et ainsi éviter la formation de protoxyde d'azote.



La Figure 45 présente les constantes de vitesse k_m [Eq.49] pour les 3 conditions Fast-SCR, Standard-SCR et NO₂-SCR d'un catalyseur Fe-ZSM5 commercial (20). La référence « zéolite » présente une structure différente de celle de la zéolite ZSM5 (au vue de la stabilité hydrothermale limitée de ce type de zéolite (21)). Les mécanismes réactionnels peuvent être modifiés en raison de la structure de la zéolite mais surtout sur la nature de l'élément modificateur introduit. Dans le cas du fer, celui-ci peut se retrouver inclus dans la structure en position d'échange ou sous forme d'agrégat FeO_x. De ce fait, une comparaison des vitesses de réaction pour ces trois conditions catalytiques peut s'avérer intéressante pour comprendre les comportements catalytiques de la référence « zéolite ». Ainsi, on observe que la constante de vitesse de réaction sur Fe-ZSM5 en conditions NO₂-SCR est inférieure à celle estimée en condition Fast-SCR à 200°C mais les valeurs de ces deux constantes convergent à partir de 250°C. Du même point de vue cinétique, les conditions NO₂-SCR conduisent à une vitesse de conversion des NO_x similaire à celle mesurée en condition Fast-SCR à partir de 350°C pour le catalyseur « zéolite ». Les conditions Standard-SCR sont les moins favorables d'un point de vue cinétique pour le solide Fe-ZSM-5 qui présente une constante de vitesse environ 10 fois plus faible que celle mesurée en NO₂-SCR à 200°C. Pour des températures supérieures ou égales à 400°C la constante cinétique de la Standard-SCR devient proche de celle obtenue en conditions Fast-SCR et NO₂-SCR. Conformément aux observations précédentes, la cinétique de réaction est également plus lente en Standard-SCR par rapport à la NO₂-SCR pour la référence « zéolite ». Cette différence est cependant moins prononcée avec une constante de vitesse 3 fois plus faible à 200°C en mélange riche en NO par rapport à la condition NO₂-SCR et une constante de vitesse égale pour ces 2 conditions catalytiques à partir de 450°C. L'absence de caractérisation de surface ne permet pas d'estimer des vitesses normalisées plus pertinentes.

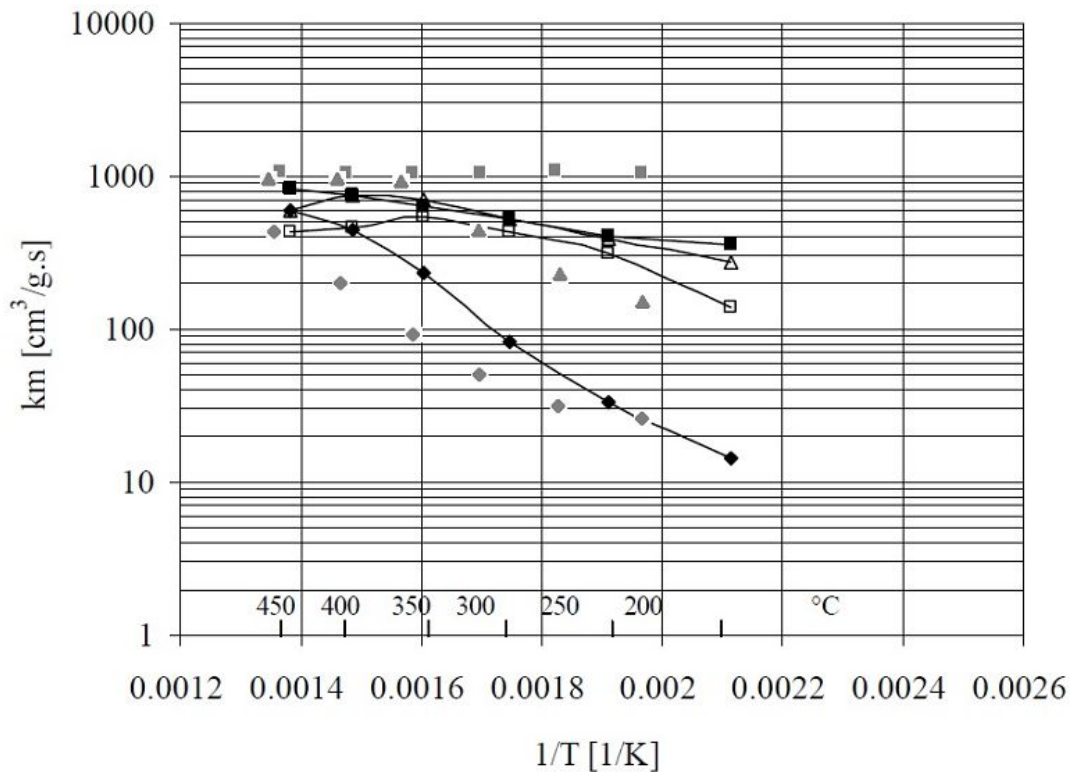


Figure 45: Comparaison des constantes cinétique K_m ($\text{cm}^3/\text{g.s}$) pour un Fe-ZSM5 commercial, conditions de test catalytique: 1000ppm NO_x , 1000ppm NH_3 , 5% H_2O , 10% O_2 , $\text{GHSV}=100\text{kh}^{-1}$. (◆) $\text{NO}_x=1000\text{ppm NO}$; (■) $\text{NO}_x=500\text{ppm} + 500\text{ppm NO}_2$; (Δ) $\text{NO}_x =250\text{ppm NO} + 750\text{ppm NO}_2$; (□) $\text{NO}_x =1000\text{ppm NO}_2$ (20). Les constantes de vitesse pour le catalyseur zéolitique conservent le même code symbole avec une couleur grise.

III.3.4. Influence de la température de vieillissement sur les performances catalytiques des références « oxydes mixtes » et « zéolite ».

La partie précédente était focalisée sur le comportement catalytique des deux catalyseurs de référence en fonction des compositions en NO et NO_2 dans le mélange réactionnel. Les conditions de vieillissement (600°C sous air + 10% H_2O) trop modérées n'entraînent pas de désactivation importante en particulier en conditions fast-SCR.

Cette partie s'intéressera à l'influence du vieillissement hydrothermal sur l'activité catalytique dans des conditions plus sévères. Les catalyseurs ont été vieillis successivement dans le mélange gazeux identique à 850°C, 950°C et 1050°C. L'impact de ces vieillissements sur les performances catalytiques a été évalué dans les trois conditions précédemment décrites correspondant à différents rapports NO/NO_x .

III.3.4.1. Influence de la température de vieillissement sur les performances en fast-SCR.

Un mélange équimolaire en NO et NO₂ est considéré comme optimal en NH₃-SCR. Il est donc probable que dans ces conditions opératoires, les catalyseurs présentent les meilleures performances et une désactivation moins marquée qu'en conditions Standard et NO₂-SCR. L'activité des catalyseurs en fast-SCR est présentée par la Figure 46 constituée de 2 graphiques reportant les études en température programmée en fonction de la température de vieillissement.

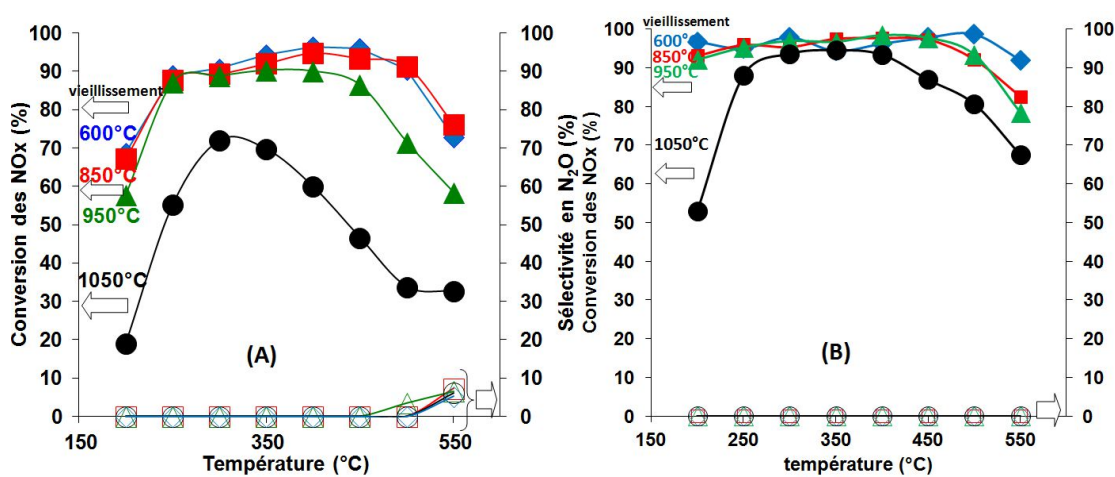


Figure 46: Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O du catalyseur « oxydes mixtes » (A) et « zéolite » (B) en fast-SCR selon le vieillissement.

Les deux catalyseurs sont peu sensibles à un vieillissement jusqu'à 850°C. Pour les vieillissements à température plus élevée, une désactivation est observée sur les deux catalyseurs sans production accrue de N₂O. Notons une sensibilité plus importante du catalyseur « oxydes mixtes » aux phénomènes de la désactivation. Pour la référence « zéolite », un léger déclin de l'activité en SCR est observé à 550°C, l'oxydation de l'ammoniac en NO intervenant à cette température expliquant la baisse de conversion de NO en N₂ de l'ordre de 10%. Cette oxydation compétitive de l'ammoniac pourrait être provoquée par l'agglomération des espèces actives lors du vieillissement. D. Wang et coll. ont ainsi remarqué une augmentation de l'oxydation de l'ammoniac corrélée avec un enrichissement en clusters Cu_xO_y pour Cu/SAPO-34 (22). Olsson et coll. ont également montré qu'un vieillissement hydrothermal à 700°C induit un enrichissement en espèce Fe₂O₃ sur Fe-BEA (23).

Les effets du vieillissement sont nettement plus accentués pour des températures de vieillissement supérieures ou égales à 950°C. On constate une désactivation modérée

lorsque le catalyseur « *oxydes mixtes* » est vieillis à 950°C, ses performances restent comparables à celles observées après vieillissement à 600/850°C entre 200 et 450°C. Seule une baisse modérée de conversion de l'ordre de 5% est détectée à 450°C s'accompagnant d'une perte d'environ de 15% d'azote formé entre 500 et 550°C. La plus faible conversion des NO_x dans ce domaine de température est corrélée à un gain d'activité en oxydation de l'ammoniac en NO (concentration de 140ppm de NO et 5ppm de NH₃ à 550°C après vieillissement à 850°C contre une concentration de 230ppm de NO et de 51ppm de NH₃ pour la même température et un traitement hydrothermal à 950°C). Cette oxydation préférentielle peut être provoquée par une altération de la densité de sites acides, de la force d'adsorption d'ammoniac et, probablement, par une altération de la fonction rédox du catalyseur. D'autres paramètres peuvent entrer en ligne de compte pour expliquer la perte d'efficacité du catalyseur en particulier si la structure poreuse des catalyseurs est modifiée. Dans ce cas les vitesses de diffusion des réactifs pourraient être altérées si une obturation partielle des pores du catalyseur intervient. Cette hypothèse pourrait être plausible en cas de forte accumulation de nitrate d'ammonium. A contrario, aucun changement de performances du catalyseur zéolitique n'est détecté après le traitement hydrothermal à 950°C, révélateur de la bonne stabilité thermique de ce solide conservant ses propriétés structurales et texturales.

La désactivation du catalyseur « *oxydes mixtes* » est importante lors d'un vieillissement à 1050°C. La conversion des NO_x est altérée atteignant 20% à 200°C avec un maximum de conversion de 70% à 300-350°C. L'allure du profil de conversion en fonction de la température de type « *volcano* » est probablement le résultat de la destruction importante des sites redox (faible conversion à basse température) et également des sites acides (concentration réduite en N₂ formé à haute température). A partir de 500°C, une diminution d'activité est due à l'intervention de la réaction compétitive d'oxydation de l'ammoniac. Cependant, comme pour les vieillissements précédents, l'absence de caractérisations notamment de la composition de surface pour examiner les conséquences du vieillissement thermique ne permet pas d'établir des corrélations structure-réactivité pertinentes. Il est à noter que le catalyseur « *oxydes mixtes* » est plus affecté par ce vieillissement que la référence « *zéolite* ». En effet, pour un vieillissement sévère (T = 1050°C), le catalyseur « *zéolite* » maintient des performances catalytiques élevées. La désactivation partielle du catalyseur est surtout notable à faible température (50% de conversion des NO_x à 200°C) et à haute température au-delà de 400°C (10 à 15% de baisse d'efficacité en NH₃-SCR). La perte d'activité après le vieillissement hydrothermal à 1050°C permet de retrouver une courbe catalytique de type « *volcano* » précédemment décrite associée à des limitations cinétiques à basse température et thermodynamique à haute température concernant la

formation de NO_2 . En revanche, l'oxydation de l'ammoniac n'est pas favorisée par ce traitement hydrothermal comparé aux vieillissements précédents.

Quels que soient les conditions de température de vieillissement, on constate de faibles niveaux de formation de N_2O , en particulier en condition Fast-SCR. Seules quelques traces de protoxyde d'azote sont détectées à haute température sur le catalyseur « oxydes mixtes ».

III.3.4.2. Influence de la température de vieillissement sur les performances en NO_2 -SCR.

L'activité des catalyseurs, vieillis à différentes températures, en NO_2 -SCR est présentée par la Figure 47.

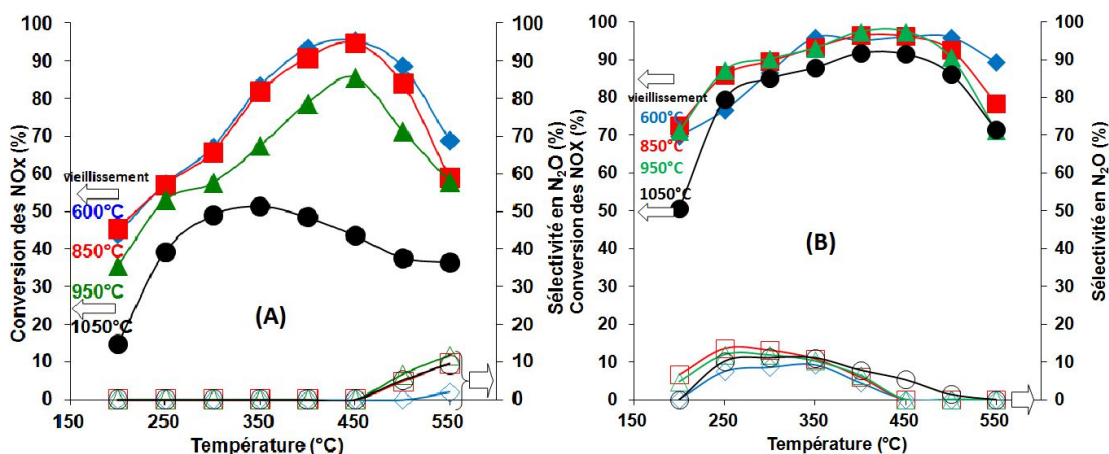


Figure 47 : Conversion des NO_x et sélectivité en N_2O des catalyseurs « oxydes mixtes » (A) et « zéolite » (B) en NO_2 -SCR selon le vieillissement.

En conditions NO_2 -SCR (comme pour les conditions de Fast-SCR), un vieillissement à 850°C n'altère pas significativement les propriétés catalytiques de la référence « oxydes mixtes ». Pour le catalyseur « zéolite », les profils de conversion des NO_x soulignent des évolutions contradictoires de 200°C à 300°C . En effet, on observe une augmentation de la conversion des NO_x avec la température alors que celle-ci diminue légèrement sur l'échantillon vieilli à 600°C . La réduction des NO_x atteint un maximum de 90% dès 300°C . Cette particularité a déjà été observée sur certaines zéolites telles que Cu/SAPO-34 ou Cu/SSZ-13 (6) (24) qui présentent une amélioration des performances catalytiques à basse température suite à vieillissement hydrothermal plus poussé ($750^\circ\text{C}/5\text{h}$). En revanche, entre 350°C et 500°C , aucun changement significatif d'activité n'est observé suite à ce vieillissement à 850°C . Il peut être noté une perte d'activité intervenant à 550°C de l'ordre de 10% qui pourrait être imputée à l'oxydation de l'ammoniac (50 ppm de NO et 2 ppm de NH_3

contre 141 ppm de NO pour 0 ppm de NH₃ détecté à 550°C après vieillissement hydrothermal à 600°C et 850°C respectivement).

La perte d'efficacité du catalyseur « *oxydes mixtes* » est observable après vieillissement à 950°C. Le catalyseur perd en moyenne 10 à 15% de conversion par rapport à un vieillissement à 850°C. Le rendement en N₂ est de 35% à 200°C et augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 85% à 450°C. Il est intéressant de noter que l'altération des performances du catalyseur semble indépendante de la température de réaction étudiée. Cette diminution d'activité répartie sur l'ensemble du domaine de température pourrait être la conséquence de l'intervention de phénomènes de frittage entraînant une diminution du nombre de sites actifs. En outre, il peut être remarqué pour les vieillissements à 600/850 et 950°C un point d'inflexion sur la courbe de conversion de NO à 300°C qui pourrait refléter un changement de chemin réactionnel (voir Figure 44) (10). Un vieillissement à 950°C n'affecte pas les performances de la référence « *zéolite* » sur toute la gamme de température, excepté à 550°C, la réaction compétitive d'oxydation de l'ammoniac devenant de plus en plus importante (141 ppm de NO et 0 ppm de NH₃ contre 185 ppm de NO pour 0 ppm de NH₃ détecté à 550°C après vieillissement à 850°C et 950°C respectivement). La conversion des NO_x est donc limitée à 71% à cette température, soit 8% inférieure comparé au vieillissement précédent.

La désactivation du catalyseur « *oxydes mixtes* » est accélérée après un traitement hydrothermal à 1050°C. La conversion des NO_x dépasse alors difficilement les 50% à 350°C (52%). Les propriétés physicochimiques de la référence « *oxyde mixtes* » pourraient être fortement modifiées par ce vieillissement (perte de porosité, démixtion de phases, altération des fonctions acide et redox). Contrairement au catalyseur « *oxydes mixtes* », la référence « *zéolite* » est peu affectée par ce vieillissement hydrothermal. L'activité est surtout perturbée à 200°C avec une perte de 20% en réduction des NO_x (50% contre 70% pour un traitement hydrothermal à 1050°C et 950°C respectivement). Pour des températures de réaction plus importantes, la conversion des NO_x est réduite d'environ 5%.

III.3.4.3. Activité des catalyseurs en standard-SCR selon le vieillissement hydrothermal

Bien que l'activité des catalyseurs soit plus élevée en Fast-SCR, il est important d'étudier les performances de ces solides en condition Standard-SCR car NO₂ n'est pas présent en quantité importante en sortie moteur Diesel en absence d'un catalyseur d'oxydation. La Figure 48 compare la conversion des NO_x selon le traitement hydrothermal en Standard-SCR.

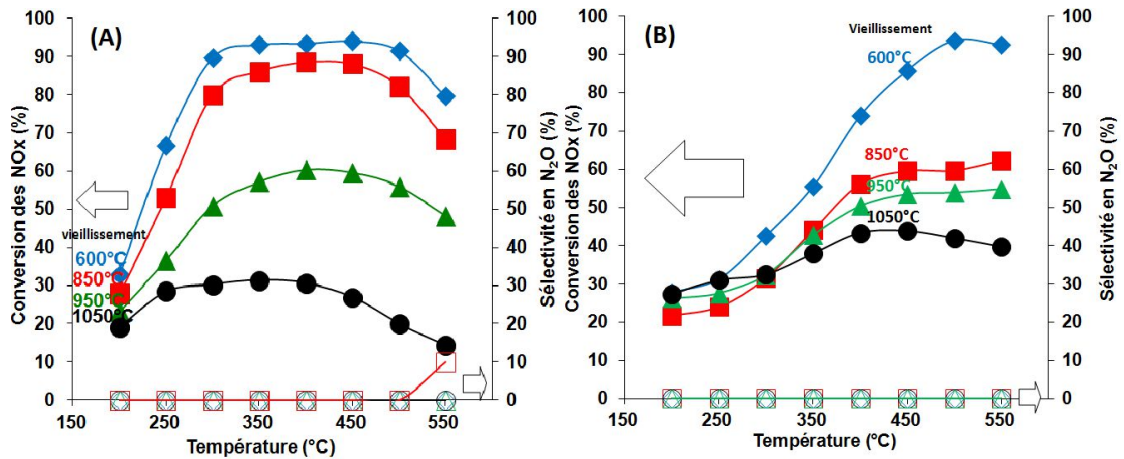


Figure 48: Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O du catalyseur "oxydes mixtes" (A) et "zéolite" (B) en standard-SCR selon le vieillissement.

Comparé à un traitement hydrothermal à 600°C, un vieillissement à 850°C affecte légèrement les performances du catalyseur « oxydes mixtes » de 5 à 10% sur la plage de température 250-550°C. La référence « zéolite », est uniquement active à haute température en Standard-SCR après un vieillissement à 600°C. Après un traitement hydrothermal à 850°C, ce catalyseur subit une désactivation substantielle, notamment à haute température. Ainsi, la conversion résiduelle des NO_x atteint 30% à 450-550°C contre 60% lorsque le catalyseur subit un vieillissement à 600°C. Le frittage et la destruction de sites oxydants seraient les principaux responsables de la baisse d'activité de la référence « zéolite », l'oxydation de l'ammoniac étant négligeable sur le domaine de température étudié (143ppm de NO et 165ppm de NH₃ à 550°C).

Le catalyseur « oxydes mixtes » est plus sensible à un vieillissement à 950°C. La conversion des NO_x est de 21% à 200°C et dépasse 55% entre 350 et 500°C (59% max à 400°C). Cette perte d'activité (diminution du rendement en N₂ de 25% à 350-500°C comparé au vieillissement à 850°C) pourrait être provoquée par l'amorce d'un frittage de la phase active comme nous l'avons supposé en conditions Fast-SCR et en NO₂-SCR. En revanche, un traitement hydrothermal à 950°C entraîne une baisse d'activité plus limitée pour la référence « zéolite ». Comparativement au vieillissement à 850°C, la conversion des NO_x décline de 7% environ pour les hautes températures (400-550°C) mais pas pour les températures plus modérées (200-350°C). Il est à noter que suite à ce vieillissement hydrothermal, l'activité des 2 catalyseurs en condition Standard-SCR est proche.

Un traitement hydrothermal à 1050°C désactive très fortement le catalyseur « oxydes mixtes » en standard-SCR. En effet, le rendement en N₂ ne dépasse pas 33% sur le domaine de température 200-550°C. Ceci confirme les observations précédentes en conditions Fast

et en NO₂-SCR, une désactivation pouvant être induite par un frittage important de la phase active et/ou une démixtion de phases dans le cas d'une solution solide. Corrélativement, une perte d'activité est observée au-delà de 350°C. La sélectivité du catalyseur est aussi altérée, la formation du N₂ ne dépassant pas 43% au-delà de 400°C. En revanche, l'analyse des effluents gazeux en sortie de réacteur par spectroscopie infrarouge permet d'écarter l'intervention de l'oxydation de l'ammoniac en NO. Il est à noter que cette désactivation n'est probablement pas causée par un effondrement de la charpente zéolitique. En effet, le diffractogramme de diffraction des rayons X du catalyseur vieilli à 1000°C (non présenté) conserve les mêmes caractéristiques précédemment observées après vieillissement plus modéré. En revanche une recristallisation de la phase oxyde de l'élément actif échangé sous la forme d'espèces extra-réseau n'est pas à exclure.

III.4. Conclusion

Deux catalyseurs de références « *oxydes mixtes* » et « *zéolite* » ont été étudiés. Peu d'information sont disponibles quant à leurs propriétés physicochimiques. Il semble toutefois essentiel de rappeler leur bonne résistance au frittage. En effet, le catalyseur « *oxydes mixtes* » conserve sa surface spécifique et le catalyseur « *zéolite* », conserve sa charpente zéolitique jusqu' à 1050°C. Ces solides sont *a priori* adaptés aux évolutions de température susceptibles de se produire au cours de la régénération du filtre à particules. Toutefois, des informations importantes manquent, par exemple, si l'élément actif échangé inclus dans la structure ne migre par pour former des espèces extra-réseau. De la même façon, l'oxyde mixte fourni par Solvay semble stable jusqu'à 850°C. Toutefois, les faiblesses remarquées dans son comportement catalytique lors du vieillissement dans des conditions plus sévères suggèrent des modifications structurales et de surface importantes. D'une certaine façon la comparaison des activités catalytiques et des sélectivités peuvent produire des informations importantes qui peuvent ouvrir la discussion sur les modifications structurales, texturales et de surface que peuvent subir ces catalyseurs au cours du vieillissement.

Concernant les principales observations obtenues sur des mélanges de compositions différentes correspondant à des rapports NO/NO_x variable, les tendances importantes peuvent être résumées de la façon suivante :

(i) Condition fast-SCR

Le catalyseur « oxydes mixtes » est le plus sensible aux effets de la désactivation dès 950°C à haute température. Cette désactivation est répercutée sur l'intégralité du domaine de conversion après vieillissement à 1050°C. La référence « zéolite » est peu sensible au vieillissement. Même après un traitement hydrothermal à 1050°C, la conversion des NO_x reste importante sur l'ensemble du domaine de température, un déclin d'activité étant observé uniquement à basse et haute température pouvant être la conséquence d'une coalescence des espèces actives et d'une perte des propriétés acide à haute température.

(ii) Condition standard-SCR

L'activité supérieure de la référence « oxydes mixtes » est remarquable à basse température. Inversement le catalyseur « zéolite » présente une faible activité. La fonction redox du catalyseur « oxydes mixtes » semble donc être plus efficace pour oxyder NO et atteindre des niveaux de production de NO₂ acceptables pour retrouver un régime fast-SCR. Toutefois, contrairement aux observations précédentes, on constate qu'un vieillissement affecte profondément les performances des deux catalyseurs en particulier le catalyseur « zéolite » qui perd une partie de son activité SCR à haute température après un vieillissement à 850°C. Cette tendance s'accroissant pour des vieillissements plus sévères.

(iii) Conditions NO₂-SCR

Les conditions NO₂-SCR produisent beaucoup plus d'information qui distinguent ces deux variétés de catalyseurs. Le catalyseur « zéolite » est beaucoup plus actifs retrouvant des niveaux de conversion comparables à ceux mesurés en condition fast-SCR mais avec des sélectivités très différentes. En effet une formation de N₂O intervenant aux basses températures n'est pas observée en fast-SCR. Ceci suggère l'intervention de nitrate d'ammonium comme intermédiaire de réaction, consécutivement à l'adsorption de NO₂, qui peut ensuite évoluer vers la formation de N₂O par décomposition ou subir une réduction par NO pour former des nitrites d'ammonium se décomposant ultérieurement pour former N₂. Clairement, en condition NO₂-SCR la quantité de NO disponible ne sera pas suffisante pour réduire les nitrates en nitrites, leur décomposition sera donc favorisée. En revanche l'absence de formation de N₂O en condition fast-SCR montre que les vitesses relatives ne sont pas les mêmes en raison d'une concentration de NO disponible plus importante. Là encore cette comparaison souligne la faiblesse de la fonction redox du catalyseur « zéolite » comparé au catalyseur « oxydes mixtes ». Dans ce dernier cas la présence d'un excès de NO₂ dans le milieu réactionnel induit une désactivation à basse température. Toutefois l'observation principale est sans doute liée à l'observation de deux régimes cinétiques. En deçà de 350°C la conversion croît sur l'ensemble des échantillons vieillis. Notons néanmoins une perte d'activité significative sur le catalyseur vieilli à 1050°C. Au contraire, pour la

référence « *zéolite* » vieilli à 850°C, on observe en deçà de 300°C un gain d'activité alors que celle-ci décline sur le catalyseur vieilli à 600°C. On pourrait donc invoquer un changement de composition de surface du catalyseur « *zéolite* » vieilli à 850°C capable d'expliquer ces changements d'activité reliés à une stabilité plus faible des nitrates en surface et/ou à un changement de mécanismes réactionnel.

En résumé, l'ensemble des informations catalytiques montre globalement une activité et une stabilité plus faible du catalyseur « *oxydes mixtes* ». Ceci pourrait s'expliquer par des propriétés acides plus faibles que celles caractérisant la référence « *zéolite* » limitant ses performances en SCR à haute température. Quant à sa stabilité, une altération de la fonction redox intervient pour des vieillissements à plus faible température que pour le catalyseur « *zéolite* ». Dans ce dernier cas, une extraction du site actif de la structure zéolitique pour former des agrégats massiques moins actifs pour activer NO à basse température et, au contraire, plus actif pour oxyder l'ammoniac à haute température n'est pas à exclure.

III.5. Références bibliographiques

1. P. Forzatti et L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* 3 (1996) 33-51
2. S. Brandenberger et O. Kröcher, A. Tissler et R. Althoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 4308-4319
3. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, R.L. Keiski., *Catal. Today* 2005, 100 (3-4), 217-222
4. D.W. Fickel, E. D'Addio, *Appl. Catal. B: Environmental* 102 (2011) 441-448
5. J.H. Kwak, G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi et C.H.F. Peden, *Journal of Catalysis* 275 (2010) 187-190
6. J. Wang, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen et W. Li, *Appl. Catal. B: Environmental* 127 (2012) 137-147
7. W. Shan, F. Liu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048
8. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 1-36
9. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee et M. Weibel, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10

10. G. Salvatore Madia, mémoire de thèse, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, "Measure to enhance the NO_x conversion in urea-SCR systems for automobile applications", diss ETH No 14595
11. M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Soeger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal. B* 2006, 67 (3-4), 187-196
12. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula et al., *Catal. Today* 2005, 100 (3-4), 217-222
13. S.A. Stevenson, J.C. Vartuli, C.F. Brokks, *J. Catal.* 190 (2000) 228
14. M.Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, G. Mitrikas, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel et L. Mussmann, *Catal. Today* 119 (2007) 137-144
15. A.M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C.H.F. Peden et J. Szanyi, Apr. 2015, DOI.10.1039/c5cs00108k
16. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee et M. Weibel, *Top. Catal.*, 2009, 52, 1837-1841.
17. A. Grossale, I. Nova et E. Tronconi, *Catal. Lett.* (2009) 130: 525-531
18. S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler et R. Althoff, *Catal. Rev.*, 2008, 50, 492-532
19. B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.B. Butet, S. Kieger, *Appl. Catal. B* 27 (2000) 193-198
20. Mémoire de thèse, M. Devadas, University Erlangen-Nürnberg, Germany, 2006, ETH No. 16524
21. H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler, *Catalysis Today* 1998, 42 (1-2), 73-83
22. D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, W. S. Epling, *Catalysis Today* 231 (2014) 64-74
23. S. Shwan, R. Nedyalkova, J. Jansson, J. Korsgren, L. Olsson et M. Skoglundh, *Ind. Engl. Chem. Res.* 2012, 51, 12762-12772
24. T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane et T. Sano, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 857

**PARTIE IV: Etude des propriétés catalytiques de CeVO_4 en
réduction sélective catalytiques des NO_x par l'ammoniac**

SOMMAIRE

PARTIE IV : Etude des propriétés catalytiques de CeVO₄ en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac 125

CHAPITRE I : Influence des conditions de pH lors de la synthèse hydrothermale de CeVO₄ 131

IV.1. Introduction	131
IV.2. Synthèse et caractérisations physicochimiques	132
IV.2.1. Description des étapes du protocole de synthèse	132
IV.2.2. Caractérisation physicochimiques des phases CeVO ₄ avant et après vieillissement hydrothermal à 600°C	134
IV.2.2.1. Propriétés structurales et morphologie des catalyseurs CeVO ₄	134
IV.2.2.2 Etude de la réductibilité des solides CeVO ₄	140
IV.2.2.3. Propriétés surfaciques	141
IV.3. Influence du pH de synthèse de CeVO ₄ sur les propriétés catalytiques	150
IV.4. Comparaison des propriétés physico-chimiques et catalytiques	153
IV.5 Références bibliographiques	156

CHAPITRE II : Influence du vieillissement hydrothermal sur les propriétés catalytiques de CeVO₄ 159

IV.1. Introduction	159
IV.2. Influence d'un vieillissement thermique doux (500°C) sur les performances catalytiques en NH ₃ -SCR	160
IV.2.1. Etude des propriétés catalytiques	160
IV.2.2 Caractérisations physico-chimiques	168
IV.2.2.1. Etude des propriétés structurales et morphologiques	168
IV.2.2.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs CeVO ₄	171
IV.2.3. Caractérisations de surface	172

IV.2.3.1. <i>Physisorption d'azote à -196°C</i>	172
IV.2.3.2. <i>Analyse de surface par XPS</i>	174
IV.2.3.3. <i>Mesure de l'acidité de surface par adsorption de pyridine</i>	175
IV.2.4. Corrélation entre propriétés physicochimiques et catalytiques	178
IV.3. Influence de la température du vieillissement thermique sur les performances catalytique de CeVO ₄ en NH ₃ -SCR	182
IV.3.1. Caractérisations massiques	183
IV.3.1.1. <i>Etude structurale et morphologique</i>	183
IV.3.1.2. <i>Réductibilité après vieillissement à 850°C</i>	189
IV.3.2. Caractérisations de surface	191
IV.3.2.1. <i>Physisorption d'azote à -196°C</i>	191
IV.3.2.2. <i>Analyse de surface par XPS</i>	192
IV.3.2.3. <i>Acidité de surface de CeVO₄ vieilli à 850°C</i>	195
IV.3.3. Performances catalytiques de CeVO ₄ vieilli à 850°C	197
IV.3.4. Corrélations entre propriétés physicochimiques et catalytiques	199
IV.4. Références bibliographiques	201
Conclusion	205

La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac est aujourd'hui une technologie efficace pour le traitement d'effluents gazeux industriels. Les catalyseurs couramment utilisés présentent une composition complexe ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$) où l'oxyde de vanadium est reconnu pour être l'élément actif. Ces catalyseurs à base d'oxydes mixtes présentent également la particularité d'être résistants à l'empoisonnement par SO_2 . Une autre singularité, notamment par rapport aux métaux précieux, est un gain significatif d'activité et de sélectivité de transformation des NO_x en diazote observé en présence d'un large excès d'oxygène (1) (2). En général la tendance inverse est observée sur les métaux précieux. En revanche l'application de catalyseurs type $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ pour le post-traitement de gaz de combustion de moteurs peut être sujet à controverse. En tous cas, les formulations nécessitent d'être adaptées. En effet, contrairement au traitement des fumées industrielles où le catalyseur travaille en régime quasi-stabilisé, celui-ci va devoir travailler en régime transitoire lors du traitement de gaz de post-combustion avec de fortes fluctuations de composition et de température. Au cours du démarrage à froid du moteur, l'activité catalytique sera insuffisante pour atteindre les seuils de concentration admis par la législation. A haute température, la transformation allotropique de la phase anatase en rutile s'accompagne d'une perte de surface spécifique importante. La dégradation des propriétés texturales du support va entraîner l'agrégation d'espèces VO_x mono-dispersées en clusters V_2O_5 beaucoup moins actifs et sélectifs (3). Dans ces conditions on favorisera plutôt l'oxydation de l'ammoniac en NO. Une perte de vanadium due à la volatilité importante des agrégats d'oxyde V_2O_5 est également problématique en raison de sa toxicité.

L'objectif de cette première partie consistera donc de trouver des solutions alternatives aux catalyseurs conventionnels $V_2O_5-WO_3/TiO_2$. Des études précédentes ont montré qu'il était possible soit de stabiliser le vanadium à haute température dans une structure type $Ti_{0.9}Ce_{0.05}V_{0.05}O_{2-\delta}$ (4) soit de s'orienter vers de nouvelles phases sans vanadium à base de cerium et de tungstène (5). Nous avons opté pour associer Ce et V dans une structure $CeVO_4$ jusqu'à présent peu étudiée pour ce type d'application. De nombreuses études mentionnent la formation d'une phase $CeVO_4$ notamment lors d'imprégnation du vanadium sur cérine à l'issue d'un traitement thermique sans toutefois établir une corrélation évidente entre cette phase et l'activité catalytique en NH_3 -SCR. Certains auteurs s'accordent pour suggérer un effet de synergie sur les propriétés catalytiques associées à la proximité du vanadium et du cerium (6). Le cerium s'est avéré également être un très bon promoteur d'activité de $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (7), cet effet étant attribué d'une part à la formation de sites acides de Brønsted renforçant d'une part, l'adsorption d'ammoniac et, d'autre part, à une réaction de surface entre les ions NH_4^+ adsorbés et NO plus rapide en présence d'oxygène. L'interaction entre Ce, V et W contribuerait à stabiliser le

degré d'oxydation (+III) du cérium Ce^{3+} et de cette façon favoriserait l'oxydation de NO en NO_2 (7) .

Cette partie, dédiée à la synthèse de nouvelles phases $CeVO_4$ par voie hydrothermale, sera subdivisée entre deux principaux chapitres chacun examinant un paramètre de leur préparation sur leurs propriétés structurales, texturales, l'impact sur la composition de surface et les conséquences sur les performances catalytiques. Les trois paramètres que nous avons sélectionnés sont : (i) l'influence du pH du milieu au cours de la synthèse hydrothermale – (ii) l'influence d'un vieillissement thermique sous atmosphère humide et (iii) l'influence de la température du vieillissement thermique.

Référence

1. L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal. Today* 29 (1996) 143-148.
2. L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catal. Today* 42 (1998) 101-116.
3. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 181-190.
4. B. Guan, H. Lin, L. Zhu, B. Tian, Z. Huang, *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 307-322.
5. W. Shan, F. Liu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048.
6. P.G. Smirniotis, D.A. Peña, B.S., *Angew. Chem. Int. Ed* 40(13) (2001) 2479-2482.
7. L. Cheng, J. Li, M. Ge, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21177-21184.

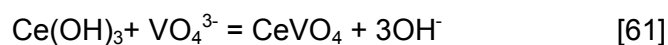
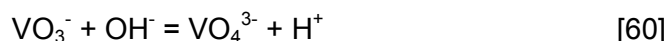
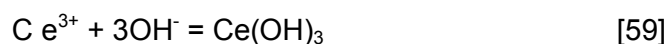
CHAPITRE 1 : Influence des conditions de pH lors de la synthèse hydrothermale de CeVO₄

IV.1.Introduction

L'orthovanadate de cérium peut être préparé par réaction à l'état solide en faisant réagir V₂O₅ sur un sel de cérium (III) ou Ce₂O₃ sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation de Ce³⁺ en Ce⁴⁺ (1). L'activation de cette transformation à haute température ne permet pas de contrôler de façon satisfaisante la composition et l'homogénéité en taille des cristaux obtenus. Bien qu'apportant des améliorations importantes en termes d'homogénéité de composition, les méthodes sol-gel nécessitent également un traitement thermique à haute température pour obtenir la structure souhaitée. Pour s'affranchir de cette étape, différentes méthodes ont été développées assistées par micro-onde (2) ou par ultra-son (3). Les méthodes de synthèse par voie hydrothermale permettent également dans des conditions douces de contrôler la morphologie des cristallites (4)(5). D'autres auteurs montrent également l'influence des conditions de pH sur la taille et la morphologie des particules CeVO₄ obtenues par synthèse micro-ondes (2), ultra-sons et hydrothermale (3).

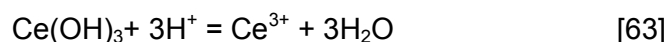
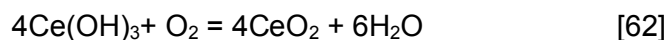
Dans cette étude nous avons sélectionné une méthode de préparation de CeVO₄ par voie hydrothermale et examiné plus particulièrement l'influence du pH sur les propriétés structurales et texturales des solides obtenus, parmi les autres paramètres opératoires pouvant également influencer sur ces propriétés telles que la température du traitement hydrothermal, la nature des précurseurs de vanadium et de cérium ainsi que leur concentration. Les études précédentes (2) ont montré qu'il était préférable de travailler en milieu neutre (pH = 7) plutôt qu'en milieu acide ou basique pour obtenir des cristallites CeVO₄ de petite taille.

La formation de CeVO₄ nécessite un milieu basique pour promouvoir les réactions suivantes :



Plus la concentration en ions hydroxydes est importante, plus la vitesse des réactions [59] et [60] sera grande. En revanche, un pH trop élevé va stabiliser Ce(OH)₃ au détriment

de CeVO_4 . Par ailleurs, à l'air ambiant Ce^{3+} est oxydé conduisant à l'obtention de CeO_2 selon l'équation [62]. En milieu acide, le vanadium se retrouve stabilisé sous la forme d'oligomères tandis que, l'hydroxyde de cérium (III) se solubilise par réaction avec H_3O^+ (Cf. équation [63]).

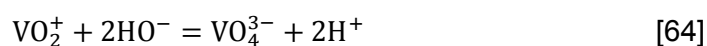


La littérature mentionne qu'à faible pH, la formation de grosses cristallites CeVO_4 est favorisée. Wang et coll. (2) relie le déplacement de la bande d'absorption UV-visible enregistrée sur CeVO_4 à la taille des particules. A pH = 7, les auteurs observent des tailles de l'ordre de 6,2 nm correspondant à un maximum d'absorption à 278 nm se déplaçant vers de longueurs d'onde plus élevés à 285,5 nm lorsque la taille de particule croît (17,6 nm à pH = 4).

IV.2. Synthèse et caractérisation physicochimique de CeVO_4

IV.2.1. Description des étapes au cours de la synthèse hydrothermale

Les différentes étapes de préparation de la phase CeVO_4 sont reportées sur la Figure 49. La première étape consiste à dissoudre en solution aqueuse le sel de vanadium Na_3VO_4 (99.98% Sigma-Aldrich) dans l'eau distillée. La solution est ensuite acidifiée de façon à retrouver un pH proche de 1,8. Des études précédentes ont montré la sensibilité des espèces vanadium en solution aux variations de pH qui peuvent se retrouver sous forme oligomérique $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ou $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ (6) (7). Dans nos conditions de pH, le vanadium est stabilisé sous forme d'ions VO_2^+ . Le sel précurseur du cérium (III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich) est ensuite mis en solution. L'ajout progressif de base forte est maintenu jusqu'à l'obtention des valeurs de pH indiqué dans le Tableau 5 correspondant au « *pH de travail* ». Dans ces conditions de pH, les réactions [64] et [65] conduisant à l'obtention de CeVO_4 vont être promues et la production d'ions H_3O^+ est également en mesure d'expliquer la diminution de pH observées après synthèse hydrothermale (Cf. Tableau 5 pH final).



Le solide est récupéré par centrifugation puis remis en suspension dans de l'eau distillée pour lavage. L'opération est renouvelée 5 fois. Deux lavages supplémentaires à l'éthanol sont réalisés avant séchage à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. A l'issue du séchage la phase $CeVO_4$ a été caractérisée et traitée ultérieurement thermiquement à 600°C. Cet étape de vieillissement thermique a été menée sous atmosphère humide pendant 5 heures en présence de 10 % de vapeur d'eau.

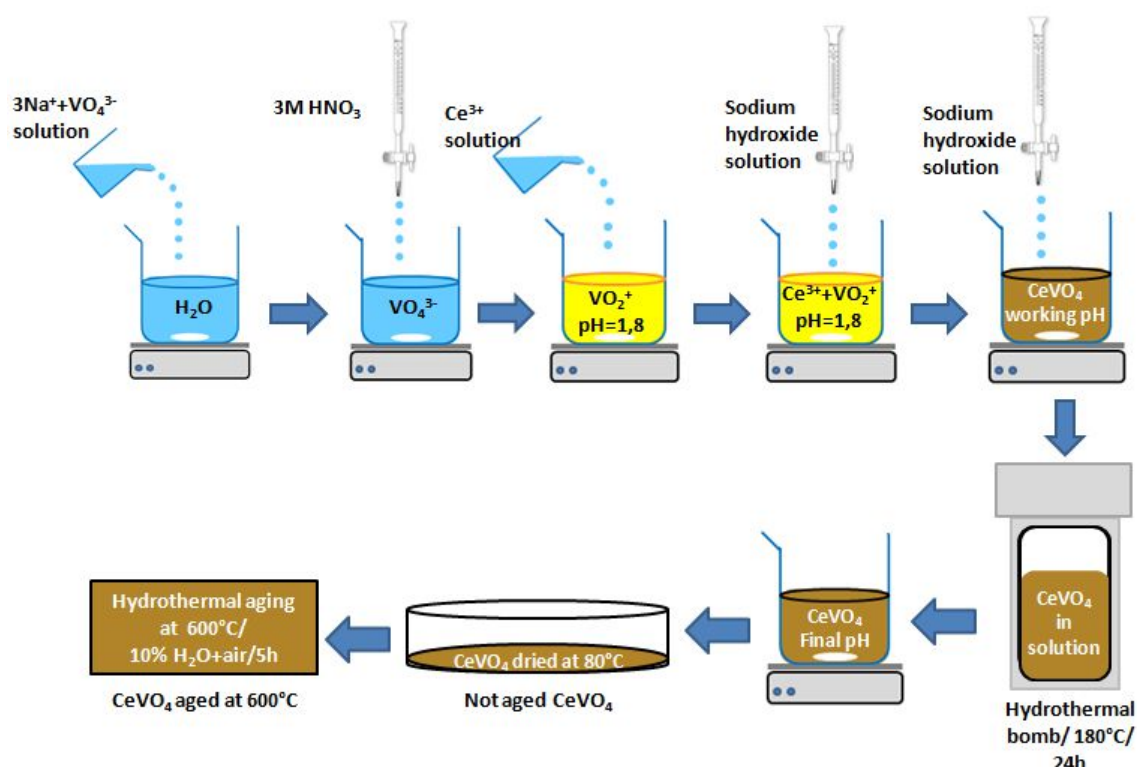


Figure 49 : Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse de $CeVO_4$ par méthode hydrothermale (3).

Tableau 5: Nomenclature et conditions de pH lors de la synthèse des solides $CeVO_4$.

Nomenclature	pH de travail	Durée de stabilisation (min)	pH final (fin de synthèse)
2,0-CeV	5	10	2
2,4-CeV	6,3	10	2,4
3,1-CeV	8,4	20	3,1
3,3-CeV	8,5	30	3,3
4,3-CeV	7	200	4,3
5,5-CeV	8	50	5,5

Les compositions élémentaires obtenues par Spectrométrie de Fluorescence X des échantillons $CeVO_4$ obtenus à différents pH au cours de la synthèse hydrothermale sont reportées dans le Tableau 6. Ces échantillons n'ont pas subi ultérieurement de vieillissement

hydrothermal. Ils ont été conservés à l'air à température ambiante après l'étape de séchage. Les rapports atomiques V/Ce mesurés sont proches du rapport atomique V/Ce théorique égal à 1. Les variations observées ne sont vraisemblablement pas significatives sauf pour le solide 2,0-CeVO₄ qui présente un léger excès de vanadium par rapport au cérium (V/Ce=1,09). Cette tendance peut s'expliquer par une fraction d'hydroxyde de cérium (III) Ce(OH)₃ re-dissoute sous forme Ce³⁺ selon la réaction [63] pour des pH < 2,4. Au contraire, lorsque le pH augmente on stabilise Ce(OH)₃, ceci permet d'expliquer le léger excès de cérium ségrégué vraisemblablement sous forme CeO₂. En effet, compte tenu de l'instabilité des espèces réduites Ce(III), il est probable que Ce(OH)₃ évolue vers la formation de CeO₂ plus stable selon la réaction [62]. A partir de cette hypothèse, les quantités relatives de CeO₂ formées ont été estimées selon l'équation [66] et reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6: Influence du pH final de synthèse sur la composition globale du solide CeVO₄ non vieilli obtenu.

Catalyseur	Rapport atomique V/Ce	% molaire en CeO ₂ calculé	% atomique en Ce	% atomique en V
2,0-CeV	1,08 (1)	0	48,0 (50)	52,0 (50)
2,4-CeV	0,98 (1)	2,0	50,5 (50)	49,5 (50)
3,1-CeV	0,95 (1)	4,7	51,2 (50)	48,8 (50)
3,3-CeV	0,94 (1)	5,8	51,5 (50)	48,5 (50)
4,3-CeV	0,95 (1)	5,1	51,3 (50)	48,7 (50)
5,5-CeV	0,95 (1)	5,1	51,3 (50)	48,7 (50)

Ce⁴⁺ calculé en considérant que le cérium en excès par rapport au V est sous forme CeO₂.

$$\%Ce^{4+} = \frac{\%Ce - \%V}{\%Ce} * 100 \quad [66]$$

IV.2.2. Caractérisation physicochimique des phases CeVO₄ avant et après vieillissement hydrothermal à 600°C

IV.2.2.1. Propriétés structurales et morphologie des catalyseurs CeVO₄.

Les propriétés structurales ont été étudiées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Ces deux techniques sont complémentaires car elles permettent d'identifier les phases cristallisées et amorphes présentes dans les solides obtenus après synthèse hydrothermale et vieillissement hydrothermal à 600°C. En complément, la microscopie électronique à balayage permettra d'examiner les changements morphologiques observés en fonction du pH.

Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes sur poudre enregistrés sur les solides obtenus après synthèse hydrothermale et vieillissement à 600°C sous atmosphère humide (10% H₂O dilués dans l'air) sont reportés respectivement sur les Figure 50 et Figure 51. Après synthèse hydrothermale, tous les solides présentent les réflexions caractéristiques d'une phase CeVO₄ quadratique dont la raie la plus intense est située à $2\theta = 24,0^\circ$ (Cf. fiche JCPDS N° 00-012-0757) (8). Des raies supplémentaires de faible intensité apparaissent aux valeurs $2\theta = 28,5^\circ$; $33,2^\circ$ et $47,7^\circ$ attribuées à la structure cubique faces centrées de la cérine (CeO₂) (Cf. fiche JCPDS N° 01-081-0792) (9) sauf pour l'échantillon 2,0-CeV. L'ensemble de ces observations structurales corrobore les analyses élémentaires, l'absence de phase CeO₂ sur 2,0-CeV étant en accord avec la sous-stoechiométrie en cérium observée pour cet échantillon.

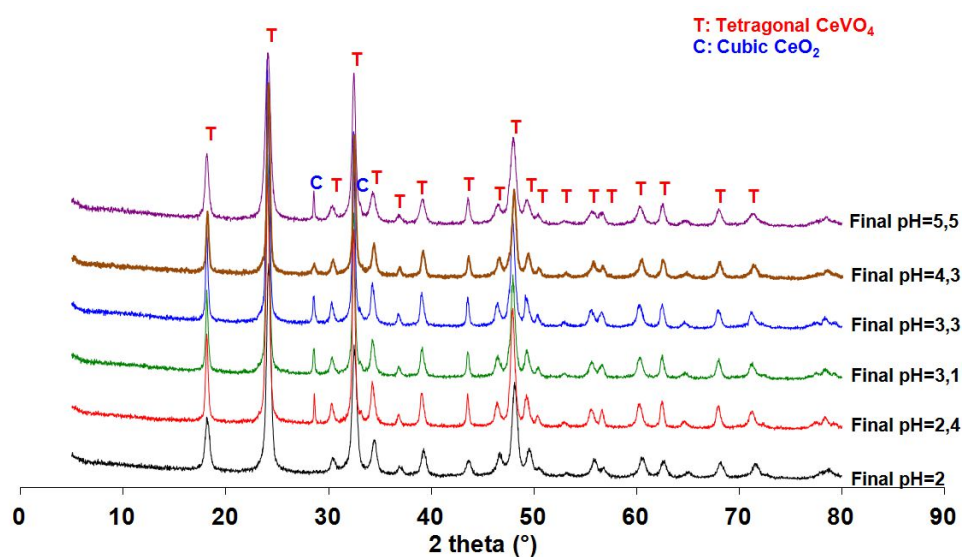


Figure 50 : Diffractogrammes enregistrés sur CeVO₄ synthétisé dans différentes condition de pH.

Les tailles de cristallites de CeVO₄ ont été calculées à partir de la formule de Scherrer en considérant les raies de diffraction à $2\theta = 24,0^\circ$ correspondant au plan cristallographique (200). Le plan (111) à $2\theta = 28,5^\circ$ a été considéré pour le calcul de la taille de cristallites de CeO₂. L'ensemble des valeurs est reporté dans le Tableau 7. Les valeurs estimées comprises entre 13 et 27 nm sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature (2). Les variations observées sur les tailles de cristallites en fonction du pH sont concordantes avec le fait que la taille décroît lorsqu'on tend vers un milieu neutre.

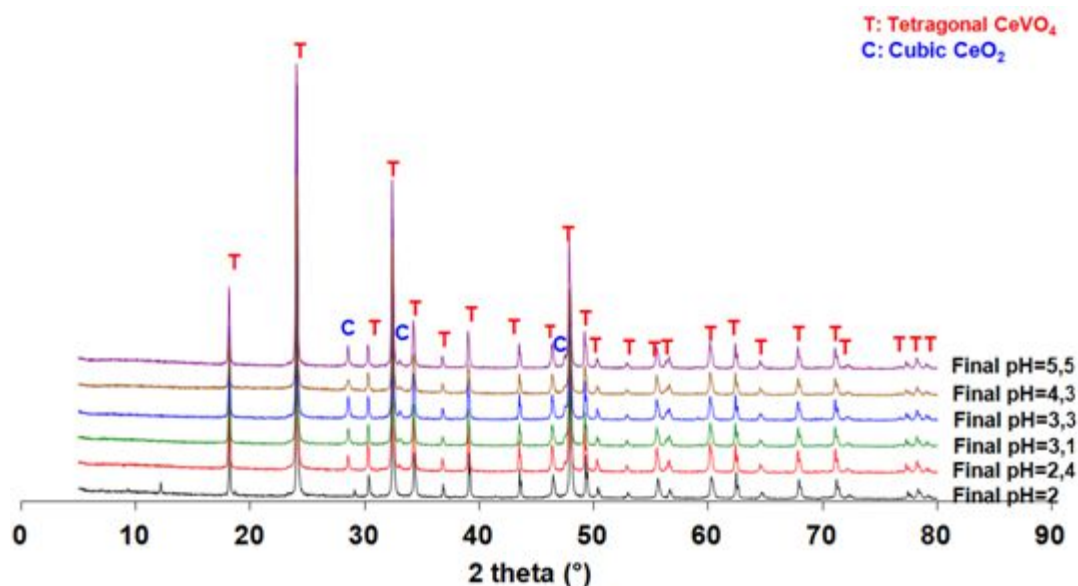


Figure 51 : Influence du pH final sur la cristallinité du solide CeVO_4 vieilli à 600°C .

Après vieillissement à 600°C sous atmosphère humide, les diffractogrammes reportés sur la Figure 51 présentent les mêmes raies de diffraction caractéristiques des structures cubique à faces centrées de CeO_2 et quadratique pour CeVO_4 . Dans le cas particulier du solide 2,0-CeV, seule la phase CeVO_4 est détectée conformément à l'analyse du solide obtenue après synthèse hydrothermale. Notons toutefois la présence de raies de diffraction supplémentaires à $2\theta = 29,1^\circ$ et $12,2^\circ$ pour 2,0-CeV attribuées à la phase cristalline $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ monoclinique (Cf. fiche JCPDS N° 24-1155). Dans tous les cas un affinement des raies caractéristiques de CeVO_4 et CeO_2 est observable traduisant une cristallisation lors du vieillissement à 600°C . La comparaison des tailles de cristallites avant et après vieillissement montre que la phase CeVO_4 est plus sensible au frittage que CeO_2 avec des tailles de cristallites comprises entre 75 et 100 nm. Cette sensibilité au frittage affecte plus particulièrement les solides 2,0-CeV et à un degré moindre 5,5-CeV.

Tableau 7 : Influence du pH final sur la taille moyenne de cristallite de CeVO_4 et CeO_2 .

Catalyseur	Température de vieillissement ($^\circ\text{C}$)	Taille de cristallite de CeVO_4 (nm)	Taille de cristallite de CeO_2 (nm)
2,0-CeV	Non vieilli	16	-
	Vieilli à 600	98	-
2,4-CeV	Non vieilli	22	85
	600	86	86
3,1-CeV	Non vieilli	21	42
	600	81	63
3,3-CeV	Non vieilli	27	46
	600	85	57

4,3-CeV	Non vieilli	24	32
	600	74	32
5,5-CeV	Non vieilli	14	62
	600	78	74

Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman enregistrés sur les différents solides CeVO_4 obtenus à pH variable sont collectés sur les Figure 52 et Figure 53. Ils sont comparés aux spectres de référence obtenus sur les oxydes CeO_2 and V_2O_5 . Une raie intense apparaît à 465 cm^{-1} sur l'oxyde pur CeO_2 caractéristique du mode F_{2g} de la structure fluorite. Plusieurs raies Raman sont dénombrées pour l'oxyde pur V_2O_5 attribuées aux liaisons V-O-V et à la liaison terminale V=O. L'apparition et le déplacement de la raie située à 995 cm^{-1} sont souvent reliés à la formation d'espèces vanadates polymériques (10). Notons que ces raies caractéristiques de VO_x , observées lors de l'analyse de V_2O_5 , n'apparaissent pas sur les échantillons CeV même après vieillissement hydrothermal à 600°C . Les raies Raman les plus intenses apparaissent à $224, 261, 383, 467, 788, 800$ and 862 cm^{-1} caractéristiques d'une phase CeVO_4 . Les études précédentes ont attribué la raie centrée à 862 cm^{-1} à l'élongation symétrique du mode A_{1g} d'espèces vanadates, les raies à $795, 800 \text{ cm}^{-1}$ au mode d'élongation antisymétrique E_g and B_{2g} d'espèces vanadates et enfin les raies à 368 and 460 cm^{-1} aux modes de déformation B_{2g} and B_{1g} (11) (12). Les rapports d'intensité correspondant aux raies Raman caractéristiques des structures pontées V-O-Ce et du mode F_{2g} de CeO_2 ($I_{\text{Ce-O-V}}/I_{F_{2g}}$ autrement dit I_{780}/I_{460}) peuvent être représentatifs de la densité de lacunes anioniques présentes dans le solide (10). Les valeurs estimées sont reportées dans le Tableau 11. Les variations observées sont faibles et ne laissent pas apparaître une influence notable du pH sur la densité de lacunes anioniques. On constate de façon systématique une augmentation du rapport $I_{\text{Ce-O-V}}/I_{F_{2g}}$ qui pourrait laisser supposer une croissance des défauts de structure après vieillissement à 600°C .

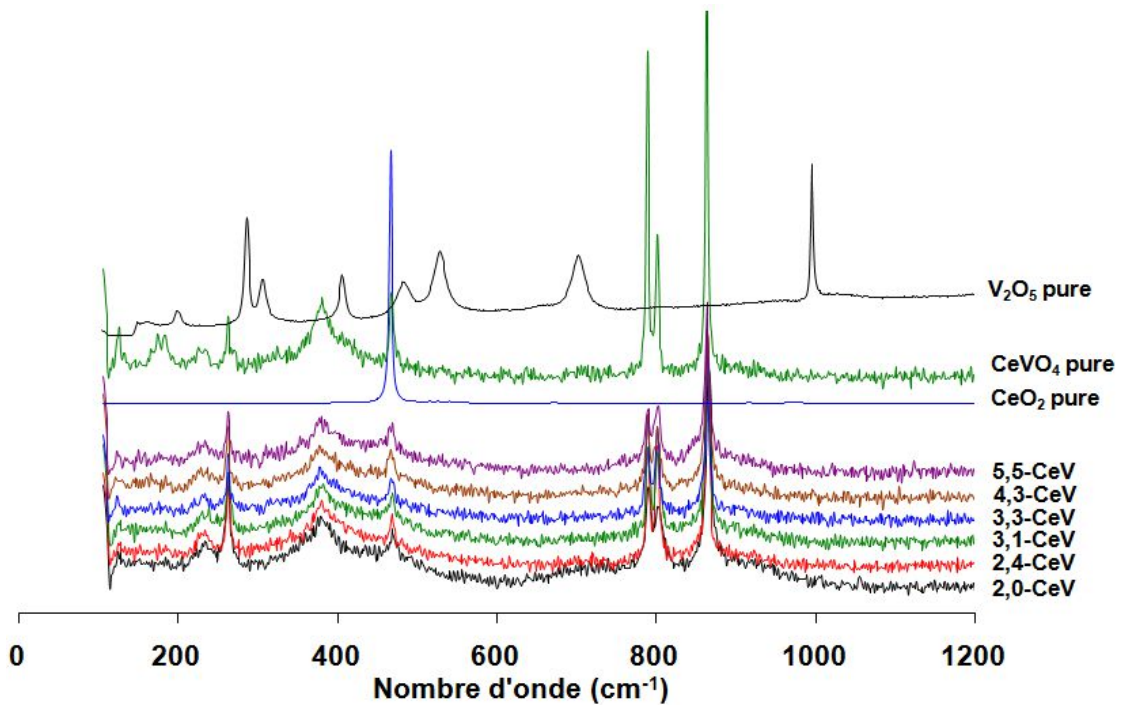


Figure 52 : Influence du pH final de synthèse sur le Spectre Raman de CeVO_4 non vieilli.

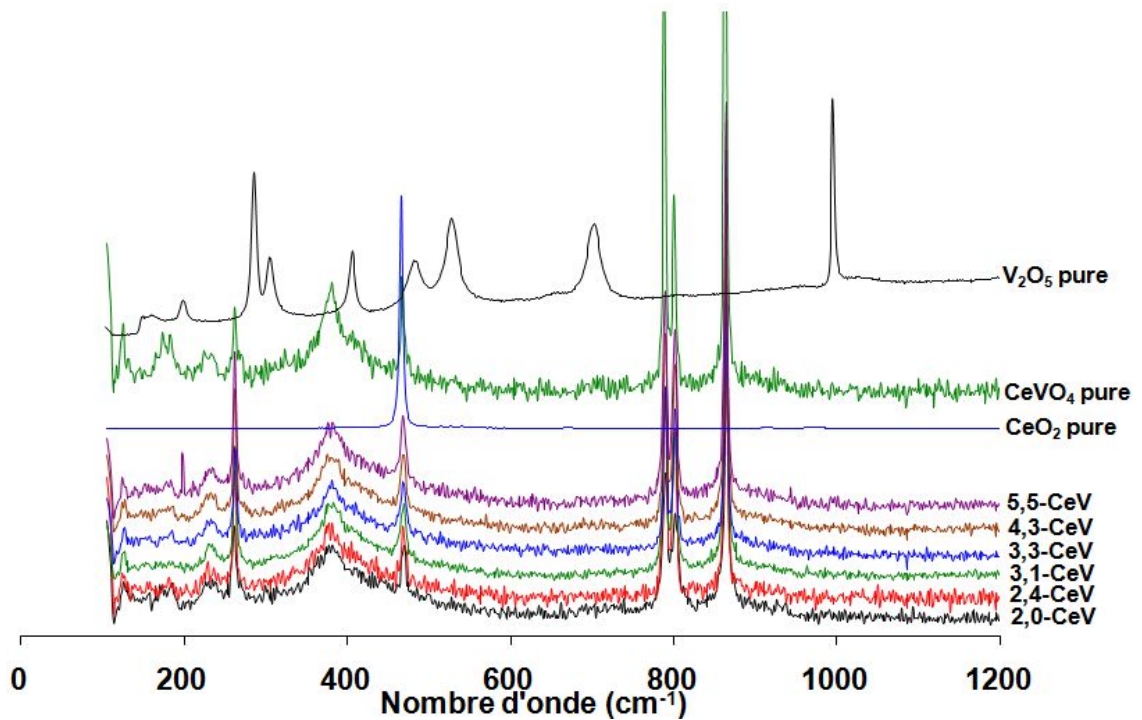


Figure 53: Influence du pH final de synthèse sur le Spectre Raman de CeVO_4 vieilli ex situ à 600°C sous air + 10% H_2O .

Microscopie électronique à balayage (MEB)

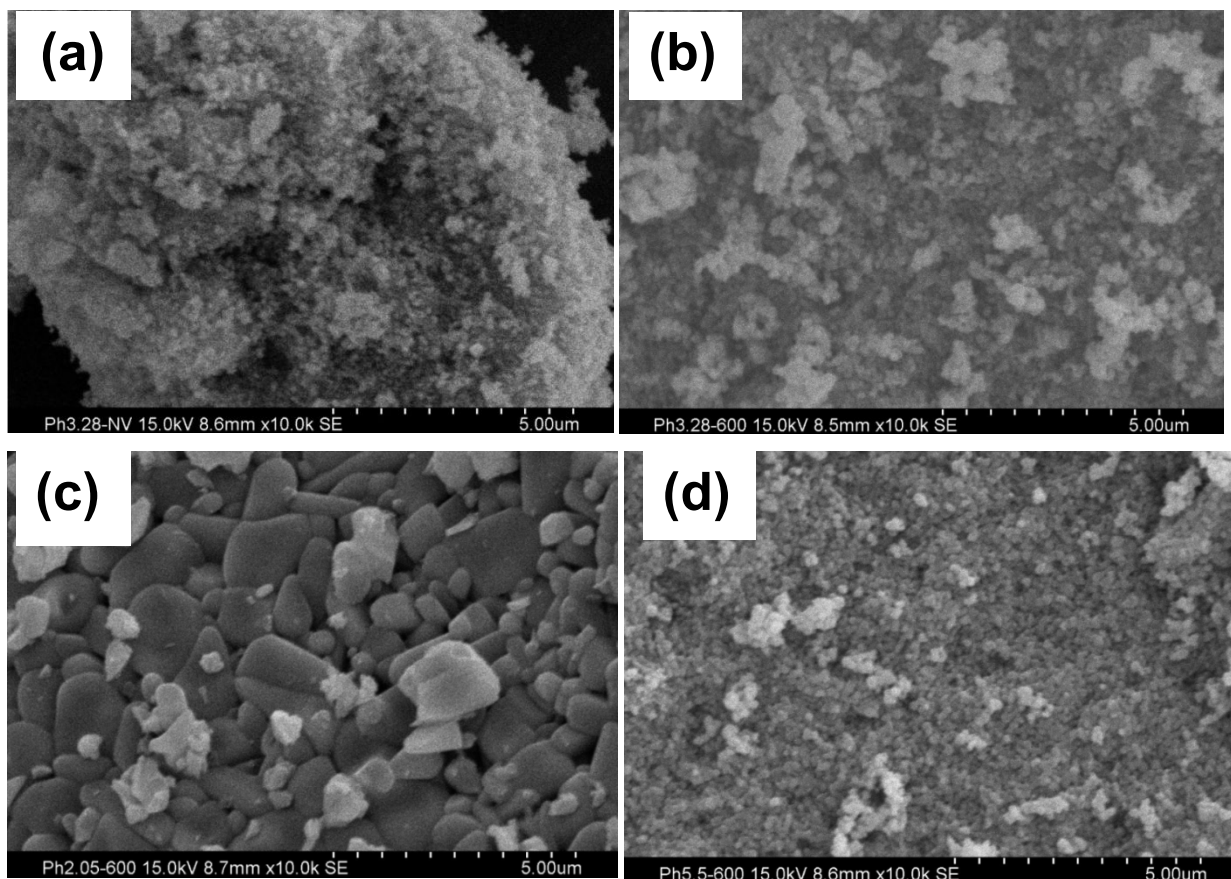


Figure 54: Analyse par Microscopie à Balayage de CeVO_4 – (a) 3,3-CeV après synthèse hydrothermale, – (b) 3,3-CeV après vieillissement hydrothermal à 600°C – (c) 2,0-CeV après vieillissement hydrothermale à 600°C – (d) 5,5-CeV après vieillissement hydrothermal à 600°C .

L'analyse par microscopie à transmission est restreinte aux échantillons 2,0-CeV, 3,3-CeV et 5,5-CeV. En effet, la comparaison des tailles de cristallites sur 3,3-CeV extraite de l'analyse DRX montrait des variations importantes après vieillissement (26,7 contre 84,5 nm après vieillissement), cette tendance étant plus marquée sur 2,0-CeV. L'examen des clichés MEB ne permet pas d'observer des tendances univoques. En effet, on ne constate pas d'évolutions significatives aussi bien sur la taille que sur la forme des agrégats après le vieillissement de 3,3-CeV et 5,5-CeV (Figure 54 (a), (b) et (d)). De la même façon, le vieillissement du catalyseur 2,0-CeV conduit à l'observation de gros agrégats qui ne correspondent pas aux variations de tailles de cristallites calculées par DRX (84,5 nm pour 3,3-CeV contre 97,9 nm pour 2,0-CeV). La principale information extraite de ces clichés est la forte hétérogénéité en taille et en forme observée sur l'échantillon 2,0-CeV vieilli à 600°C .

Le Tableau 4 réunit les concentrations atomiques relatives en cérium et vanadium des solides CeVO_4 vieillis à 600°C déterminées à partir de l'analyse EDS. Ces compositions sont comparées aux compositions obtenues précédemment par fluorescence X. L'élément de

surface analysé par EDS correspond à $0,3 \text{ mm}^2$ ($600 \times 500 \mu\text{m}$) soit un volume analysé proche de $3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. En spectrométrie de fluorescence, le faisceau de rayon X de $200 \mu\text{m}$ de diamètre pénètre sur une profondeur de l'ordre du micron ce qui correspond à un élément de volume analysé proche de $3,1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ du même ordre de grandeur que pour l'analyse par fluorescence X.

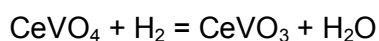
Tableau 8: Composition mesurée par micro-analyse X et fluorescence X des solides CeVO_4

Catalyseur	% atomique en Ce par EDS	% atomique en V par EDS	Rapport VCe par FX	Rapport atomique V/Ce par EDS
2,0-CeV	43,9	56,1	1,08	1,3
3,3-CeV	50,1	49,9	0,94	1,0
5,5-CeV	49,3	50,7	0,95	1,0

Dans ces conditions, l'examen des compositions obtenues par analyse EDS dans le Tableau 8 sont concordantes avec celles obtenues par fluorescence X. Dans tous les cas on observe une composition correspondant à une équi-répartition des éléments Ce et V. Notons les mêmes tendances observées sur 2,0-CeV à partir des deux techniques d'analyse avec une sous-stœchiométrie en cérium attribuée à la solubilité plus importante de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ lorsque le pH diminue.

IV.2.2.2. Etude de la réductibilité des solides CeVO_4

La réductibilité des solides 2,0-CeV; 2,4-CeV; 3,3-CeV et 5,5-CeV vieillies à 600°C peut être étudiée par réduction en température programmée (H_2 -TPR). Les thermogrammes de réduction des solides reportés sur la Figure 55 sont caractérisés par un signal large et de faible intensité dans le domaine de température $580\text{-}625^\circ\text{C}$ attribué à la réduction d'espèces V^{5+} de surface (13) à l'exception de 2,0-CeV. Cependant, la réduction de la cériine dans ce domaine de température ne peut pas être totalement écartée. L'hydrogène est principalement consommé au-delà de 650°C correspondant à la réduction massique de V^{5+} en V^{3+} . Les valeurs des rapports atomiques H/V calculées à partir des quantités d'hydrogène consommées respectivement égales à 1,9 et 2,0 sont en accord avec la réduction de CeVO_4 en CeVO_3 selon la réaction :



Revenons sur l'échantillon 2,0-CeV où l'on observe un décalage vers les hautes températures des 2 domaines de réduction (de l'ordre de 100°C) par rapport aux solides 2,4-

CeV; 3,3-CeV et 5,5-CeV qui présentent des tailles de cristallites de $CeVO_4$ proches (voir Tableau 7). L'échantillon 2,0-CeV possède un diamètre de cristallites de $CeVO_4$ qui ne diffère pas significativement des autres échantillons. Par conséquent, la réductibilité du solide n'est pas uniquement reliée à la taille des cristallites.

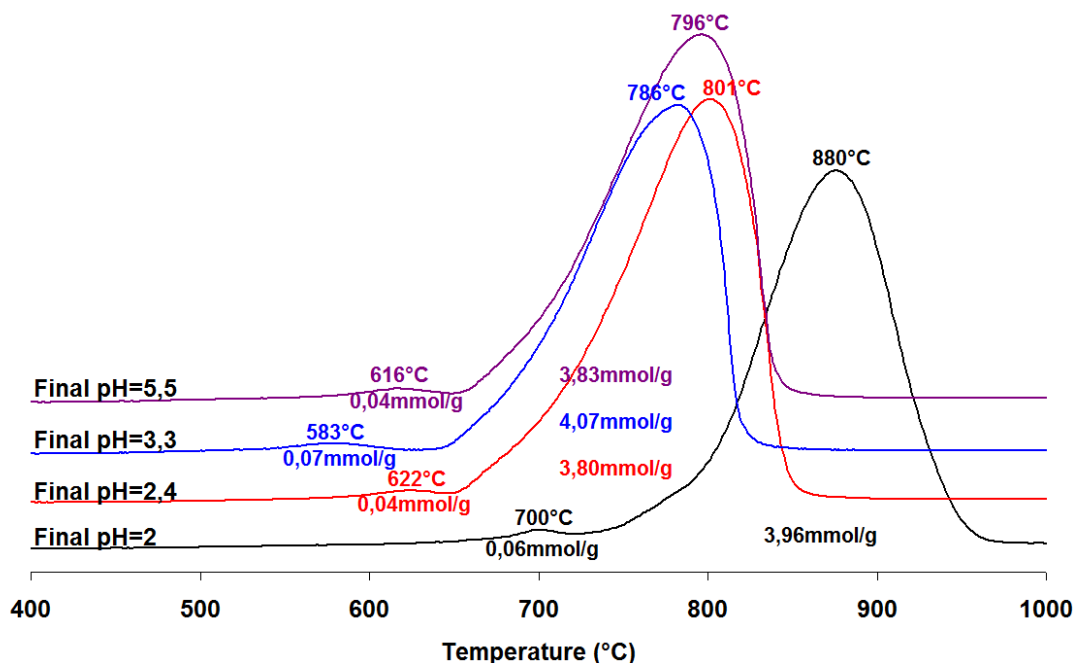


Figure 55 : Influence du pH de synthèse sur la réductibilité de $CeVO_4$

IV.2.2.3. Propriétés surfaciques

Physisorption d'azote

Les mesures de physisorption d'azote ont été réalisées à -196°C après dégazage des échantillons sous hélium à 100°C .

Tableau 9 : Influence du pH final de synthèse sur la surface spécifique de $CeVO_4$.

Catalyseur	Température de vieillissement ($^\circ\text{C}$)	Surface BET expérimentale S_{exp} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface BET théorique S_{th} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	S_{th}/S_{exp}
2,0-CeV	Non vieilli	74,0	78	1,1
	600 $^\circ\text{C}$	0,5	13	26,0
2,4-CeV	Non vieilli	47,9	57	1,2
	600 $^\circ\text{C}$	3,5	15	4,3
3,1-CeV	Non vieilli	53,8	59	1,1
	600 $^\circ\text{C}$	4,5	16	3,6
3,3-CeV	Non vieilli	46,0	47	1,0

	600°C	5,8	15	2,6
4,3-CeV	Non vieilli	39,8	53	1,3
	600°C	7,2	17	2,4
5,5-CeV	Non vieilli	84,6	91	1,1
	600°C	5,4	16	3,0

^aS_{th} surface spécifique calculé à partir de taille de cristallites, cristallites supposées de forme cubique $S_{th} = 6/\rho D_p$ ($\rho_{\text{CeVO}_4} = 4,79 \text{ g.cm}^3$).

Les surfaces BET des solides CeVO₄ non vieillis et vieillis sont regroupées dans le Tableau 5. Les solides CeVO₄ non vieillis sont caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 40-55m²/g excepté 2,0-CeV et 5,5-CeV qui présentent une surface plus importante: 75-85m²/g. Après vieillissement à 600°C, la surface spécifique est fortement dégradée sous l'effet du frittage thermique. Celle-ci se stabilise vers 4-7m²/g quel que soit le pH final de synthèse excepté pour 2,0-CeV qui perd quasiment complètement sa surface (0,5m²/g).

A partir d'un modèle simplifié, la surface théorique S_{th} peut être estimée et comparée à la surface BET mesurée S_{exp} (14). Le rapport S_{th}/S_{exp} est représentatif de la surface perdue par croissance des particules ou par agglomération. On constate une bonne convergence des valeurs obtenues sur les solides issus de la synthèse hydrothermale. Elles divergent légèrement montrant essentiellement une perte de surface par croissance de particules. L'échantillon 2,0-CeV se singularise dans la mesure où la divergence observée sur le rapport suggère également une perte par agglomération de micro-domaines.

Analyse spectroscopique par photoélectrons induits par rayons X (XPS).

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X sonde l'échantillon sur une épaisseur de l'ordre de 5-10 nm correspondant à l'équivalent d'une dizaine de monocouches. Dans le cas d'un catalyseur massique nous pouvons donc considérer que les informations extraites (composition élémentaire, degré d'oxydation des éléments) sont représentatives de la surface du catalyseur. Nous avons étudié principalement les niveaux de cœur Ce 3d, V 2p et O 1s caractéristiques du cérium, vanadium et oxygène. Les échantillons ont été analysés sans pré-traitement *in situ* préalable. Ils sont directement introduits dans la chambre d'analyse pour y être analysés sous ultra-vide. Les principales informations extraites de l'analyse des photopics à partir de leur localisation en énergie et de leur intégration sont le degré d'oxydation de l'élément considéré dans la phase active et sa

composition relative. Les analyses ont été faites systématiquement sur les échantillons avant et après vieillissement hydrothermal.

Le niveau Ce 3d présente deux photopics $Ce3d_{3/2}$ et $Ce3d_{5/2}$ pouvant chacun être décomposé en 5 contributions: u^0 , u , u' , u'' , u''' , et v^0 , v , v' , v'' , v''' (15). L'énergie de liaison de la contribution u^0 n'est pas suffisamment précise pour prédire le degré d'oxydation (+III) ou (+IV) du cérium. Les contributions les plus intenses, v' , v^0 et u' , u^0 caractérisent la formation de Ce^{3+} . L'intensité relative du satellite u''' à ~ 917 eV, par rapport à l'intensité globale du signal, est représentative de la proportion en Ce^{4+} . Un exemple de décomposition est reporté sur la Figure 56. A partir de l'intégration des différentes composantes il est donc possible d'estimer le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} (Cf. Tableau 11). L'allure des photopics (Figure 57 et Figure 58) et les valeurs obtenues pour le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} montrent la prédominance de Ce^{3+} , ce qui corrobore la présence de la phase $CeVO_4$ après synthèse hydrothermale. Entre 8 et 10% du cérium se trouvent stabilisés sous la forme Ce^{4+} sous la forme CeO_2 . En revanche, le vieillissement hydrothermal à $600^\circ C$ entraîne une augmentation de la concentration relative en Ce^{4+} en particulier sur les solides 3,3-CeV et 4,3-CeV.

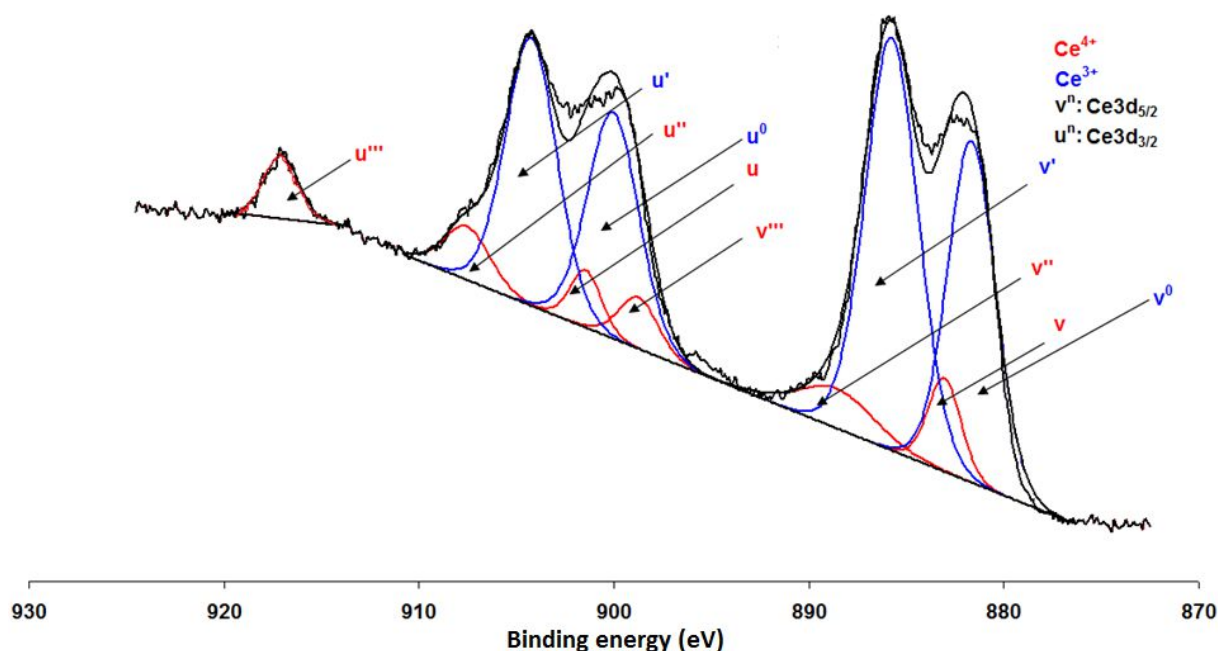


Figure 56 : Spectre XPS déconvolué de Ce 3d de 3,3-CeV vieilli à $600^\circ C$.

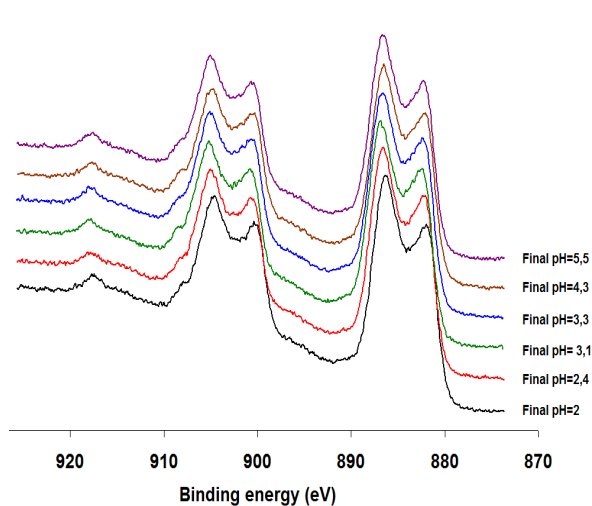


Figure 57: Influence du pH final sur les spectres XPS de Ce 3d enregistrés sur les solides CeVO_4 non vieillis.

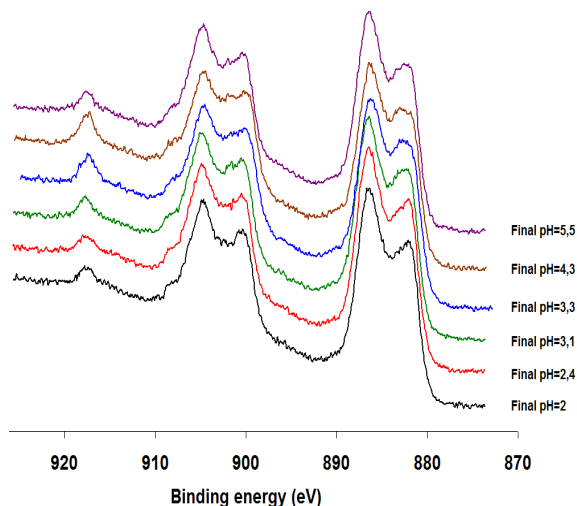


Figure 58: Influence du pH final sur les spectres XPS de Ce 3d enregistrés sur les solides CeVO_4 vieillis à 600°C .

Les énergies de liaisons pour le photopic V $2p_{3/2}$ demeurent quasi-inchangées à $517,7$ eV proches des valeurs couramment attribuées à V^{5+} dans la phase V_2O_5 (16). Notons leur faible sensibilité aux différences de pH au cours de la synthèse hydrothermale et au vieillissement hydrothermal. Là encore les déplacements chimiques observés sur le photopic V $2p_{3/2}$ peuvent être parfois sujet à caution pour distinguer les espèces V^{4+} and V^{5+} dans le cas particulier où le vanadium se retrouverait dans deux phases distinctes stabilisé à deux degrés d'oxydation différents (17). Dans ce dernier cas la différence d'énergie entre les niveaux de coeur O1s and V $2p_{3/2}$ peut apporter des informations supplémentaires pour statuer sur le degré d'oxydation du vanadium (18). Les différences entre les énergies, toutes proches de $\sim 12,9$ eV sur l'ensemble des échantillons, confirment la présence de V^{5+} stabilisé principalement dans la phase CeVO_4 (18). Il n'est toutefois pas évident d'exclure la présence de V_2O_5 à la surface même si l'analyse par spectrométrie Raman ne met pas en évidence la présence de cette phase. L'analyse semi-quantitative des données spectrales permet de calculer les rapports atomiques Ce/O, V/O et Ce/V (Tableau 11). L'examen des rapports atomiques V/Ce ne met pas en évidence un enrichissement superficiel en V sur 2,0-CeV. Les fluctuations observées sont faibles vraisemblablement dans l'intervalle d'erreur ne montrant pas d'influence notable du pH sur la composition de surface. En revanche, l'augmentation du rapport V/Ce sur 3,3-CeV et surtout 4,3-CeV est significative. Toutefois, la comparaison des rapports Ce/O et V/O exclue tout changement de surface due à un enrichissement en vanadium au cours du vieillissement hydrothermal. Les tendances observées semblent être plutôt corrélées à un enrichissement en cérium associé à la stabilisation de Ce^{4+} .

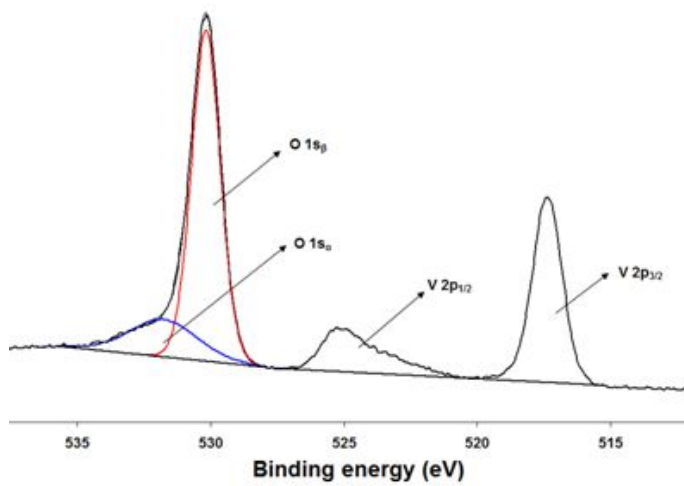


Figure 59: Spectre XPS déconvolué de V 2p et O 1s de 3,3-CeV vieilli à 600°C

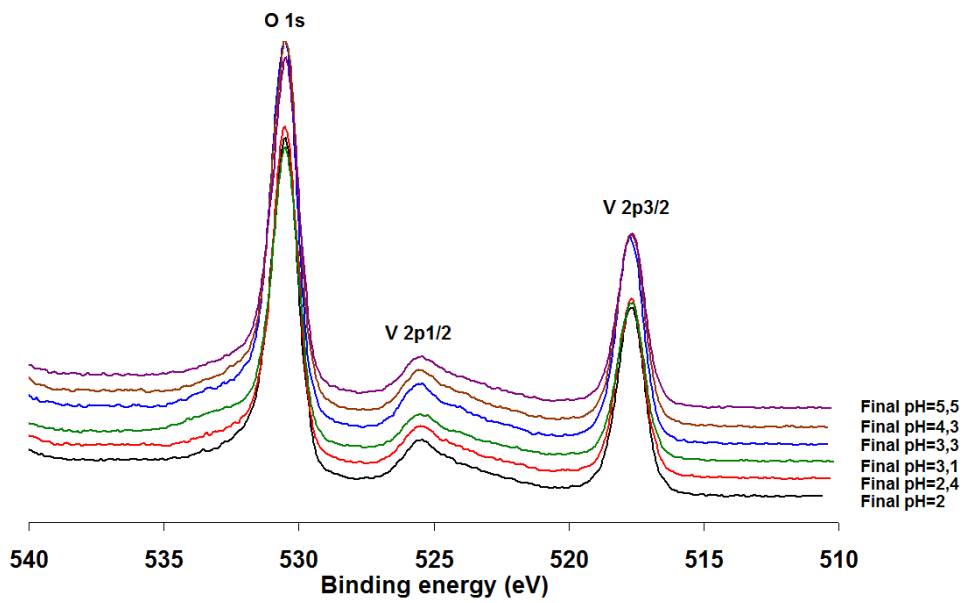


Figure 60: Influence du pH final sur les spectres XPS de V 2p et O 1s enregistrés sur les solides CeVO₄ non vieillis.

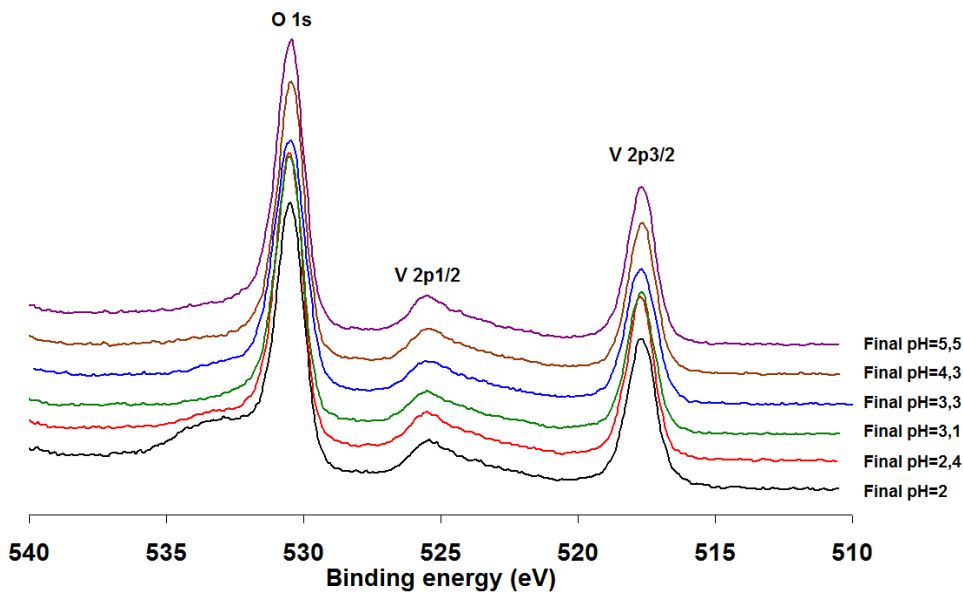


Figure 61: Influence du pH final sur les spectres XPS de V 2p et O 1s enregistrés sur les solides CeVO₄ vieillis à 600°C.

L'examen du photopic O 1s montre classiquement deux contributions associées à l'oxygène de réseau (529,3-530,0 eV) noté O_β et une contribution de plus faible intensité correspondant à une espèce oxygène chimisorbée notée O_α apparaissant aux valeurs en énergie plus élevées (531,3-531,9 eV) (19) (20) (21). Cette espèce oxygène adsorbée peut se retrouver sous la forme O⁻ ou O₂²⁻. Les déplacements observés sur l'énergie de liaison de l'espèce O_β pour les systèmes VO_x/CeO₂ peuvent témoigner de la force d'interaction entre le cérium et le vanadium (21). Par exemple l'énergie de liaison peut être déplacée vers des valeurs plus faibles en raison d'un transfert électronique de l'oxygène vers le vanadium dans Ce-O-V. Le comportement de ces espèces oxygène O_β sera donc perturbé par la proximité de groupement vanadyle (V=O). Le rapport O_α/O_β peut être également perturbé par la présence d'une concentration croissante de vanadium en surface. Par exemple Huang et coll. (21) observent une augmentation de ce rapport lorsque la densité de vanadium augmente qu'ils associent à une augmentation de la concentration superficielle en lacunes anioniques. Les évolutions n'apparaissent pas évidentes selon le pH de synthèse. La seule évolution significative est observée après vieillissement du catalyseur 2,0-CeV où une augmentation significative du rapport est observée. La comparaison des valeurs des rapports O_α/O_β et Ce⁴⁺/Ce³⁺ après vieillissement du solide 3,3-CeV montre dans l'ensemble des évolutions concordantes, l'augmentation relative de la concentration en Ce³⁺ s'accompagnant d'une diminution du rapport O_α/O_β. Une diminution du nombre de défauts de surface sur 3,3-CeV est synonyme d'une diminution de la capacité d'adsorption d'oxygène du catalyseur. Cette observation pourrait avoir des répercussions importantes en termes de performances catalytiques. En effet, on pourrait s'attendre à une perte de capacité du catalyseur 3,3-CeV à oxyder NO en NO₂ à basse température et une oxydation de l'ammoniac en NO plutôt défavorisée à haute température. Nous reviendrons sur ces deux aspects lors de l'étude des performances catalytiques en NH₃-SCR.

Tableau 10 : Influence du pH final de synthèse de CeVO₄ sur l'énergie de liaison de Ce 3d et V 2p étudiée par Spectroscopie XPS.

Catalyseurs	Température de vieillissement (°C)	Energie de liaison de Ce 3d _{5/2}	Energie de liaison de V 2p
2,0-CeV	Non vieilli	883,3	517,7
	600	882,2	517,7
2,4-CeV	Non vieilli	883,6	517,7
	600	883,4	517,6
3,1-CeV	Non vieilli	883,5	517,6

	600	883,3	517,7
3,3-CeV	Non vieilli	883,7	517,6
	600	883,5	517,7
4,3-CeV	Non vieilli	883,4	517,6
	600	883,4	517,6
5,5-CeV	Non vieilli	883,6	517,6
	600	883,3	517,6

Tableau 11 : Influence du pH final de synthèse sur la composition de surface de CeVO_4 étudiée par Spectroscopie XPS.

Catalyseur	Température de vieillissement (°C)	Ce/O	V/O	V/Ce	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{O}_\alpha/\text{O}_\beta$	$I_{\text{Ce-O-V}}/I_{\text{F}_{2g}}$ ^a
2,0-CeV	Non vieilli	0,29	0,26	0,89	0,12	0,35	1,8
	600	0,22	0,23	1,02	0,12	0,59	2,0
2,4-CeV	Non vieilli	0,31	0,25	0,80	0,09	0,31	2,2
	600	0,27	0,25	0,93	0,13	0,36	2,7
3,1-CeV	Non vieilli	0,31	0,23	0,75	0,13	0,39	2,1
	600	0,28	0,26	0,91	0,16	0,30	2,7
3,3-CeV	Non vieilli	0,31	0,24	0,78	0,12	0,34	2,7
	600	0,26	0,25	0,94	0,23	0,27	2,3
4,3-CeV	Non vieilli	0,32	0,24	0,77	0,12	0,33	1,8
	600	0,26	0,26	1,01	0,26	0,27	2,7
5,5-CeV	Non vieilli	0,32	0,24	0,77	0,11	0,33	1,6
	600	0,28	0,26	0,91	0,14	0,31	2,4

^aRapports d'intensité des raies Raman à 780cm^{-1} et 460cm^{-1} .

Mesure de l'acidité de surface par adsorption de pyridine

La pyridine est une molécule sonde qui, par sa basicité, permet quantifier la concentration des sites acides et leur force (site de Lewis et de Brønsted) à la surface des catalyseurs (22). Cette information est importante dans l'optique de relier les propriétés catalytiques aux propriétés de surface. En effet, les propriétés catalytiques en réduction sélective catalytique des NO_x vont dépendre de la quantité de sites acide et redox pour adsorber et activer l'ammoniac. Leurs performances peuvent dépendre également de la stabilité thermique des espèces NH_3 adsorbé, il est donc important de considérer la force d'acidité des sites vis-à-vis de l'adsorption de la pyridine.

Après dégazage des catalyseurs sous vide à $450^\circ\text{C}/2\text{h}$, la pyridine est introduite dans la cellule à 25°C jusqu'à saturation à une pression partielle de 1,2 mbar. La cellule est ensuite évacuée sous vide secondaire avant l'enregistrement du premier spectre à 25°C . L'échantillon est ensuite chauffé à différentes températures. Pour chaque température, un

spectre IR est enregistré en condition stationnaire. Les spectres enregistrés dans ces conditions sont collectés dans la Figure 62.

Les spectres FTIR enregistrés après adsorption de pyridine sont caractérisés par 6 modes de vibrations principaux sur le domaine spectral 1400-1700 cm^{-1} . Les modes de vibration correspondants aux sites de Lewis sont situés vers 1450 (ν_{19b}), 1575 (ν_{8b}) et 1600 cm^{-1} (ν_{8a}) (23). Les bandes IR localisées à 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) et 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) ont précédemment été attribuées à des sites acides de Brønsted (24). Le mode de vibration ν_{19a} (1490 cm^{-1}) est commun à l'acidité de Lewis et Brønsted. La quantification des sites de Brønsted a pu être obtenue par intégration de la bande de vibration 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) en exploitant la loi de Beer-Lambert. Un coefficient d'extinction égal à 1,8 $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ pour les ions ammonium a été considéré dans les calculs (24). De même, en accord avec ces auteurs, un coefficient d'extinction de 1,5 $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ a été utilisé pour quantifier les sites acides de Lewis à partir de la bande de vibration située à 1450 (ν_{19b}). Les propriétés d'adsorption de 3 solides CeVO_4 ayant été synthétisés avec différents pH représentatifs de l'échantillonnage : 2,0-CeV ; 3,3-CeV et 5,5-CeV préalablement vieillis ont été réalisés. Les spectres d'absorption de la pyridine de cet échantillonnage sont représentés dans la Figure 62 à l'exception de 2,0-CeV qui ne présente aucune acidité, même à 25°C. Les bandes IR les plus intenses à 1440 cm^{-1} et 1598 cm^{-1} montrent que les sites de Lewis prédominent (absence d'acidité de Brønsted pour l'échantillonnage). Après une élévation de température, l'intensité de ces deux bandes IR diminue témoignant d'une désorption importante d'ammoniac. On observe parallèlement un déplacement vers des nombres d'onde plus élevés, seuls les sites les plus forts (donc à plus haut nombre d'onde) subsistant à mesure que la température de désorption augmente. Un épaulement à 1601 cm^{-1} est discernable sur la bande à 1598 cm^{-1} (épaulement également présent vers 1450 cm^{-1}). Cette observation, déjà remarquée sur $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pourrait être liée à la présence de deux sites d'adsorption de la pyridine différents (25) (26). Petre et coll. (26) ont ainsi remarqué l'apparition d'un épaulement vers 1450 cm^{-1} (et également vers 1600 cm^{-1}) après ajout d'oxydes de gallium à TiO_2 sous sa forme anatase (aucun épaulement pour TiO_2 non dopé). Cet épaulement correspond donc à l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de Lewis de l'oxyde de gallium.

Quasiment toute la quantité de pyridine pré-adsorbée à 25°C désorbe lorsque les échantillons sont exposés à une température de 200°C. Finalement, l'ensemble de ces observations montre une faible capacité d'adsorption de la pyridine sur CeVO_4 et une force des sites acide de Lewis modeste compte tenu des températures relativement basses pour observer une désorption quasi-complète (Figure 63).

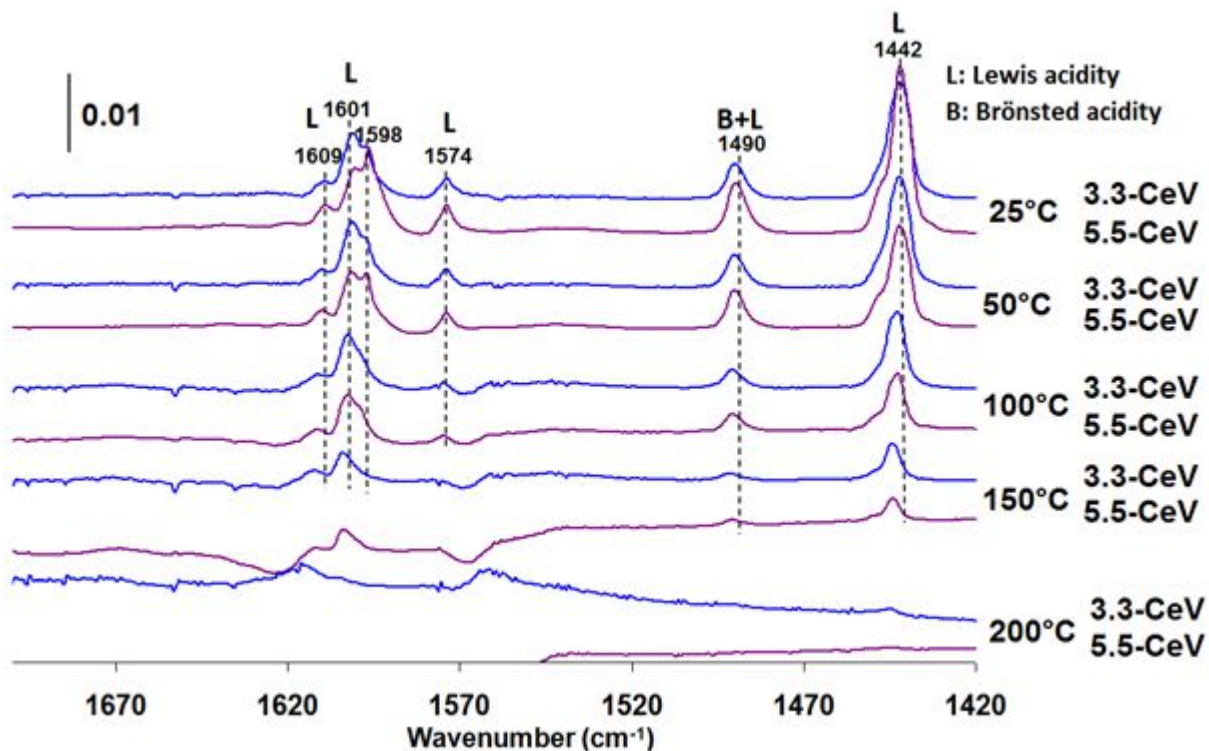


Figure 62 : Adsorption de la pyridine sur 3,3-CeV et 5,5-CeV vieillis à 600°C

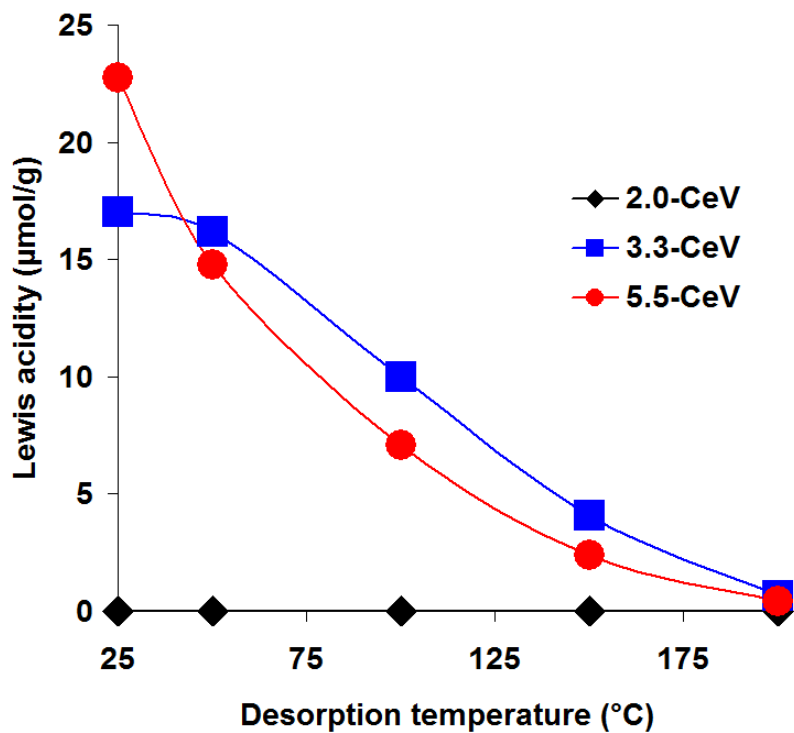
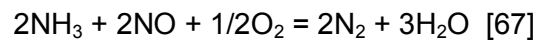


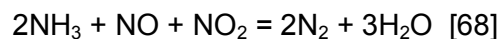
Figure 63 : concentration en acide de Lewis des solides 2,0CeV; 3,3-CeV et 5,5-CeV vieilli à 600°C

IV.3. Influence du pH de synthèse de CeVO₄ sur les propriétés catalytiques

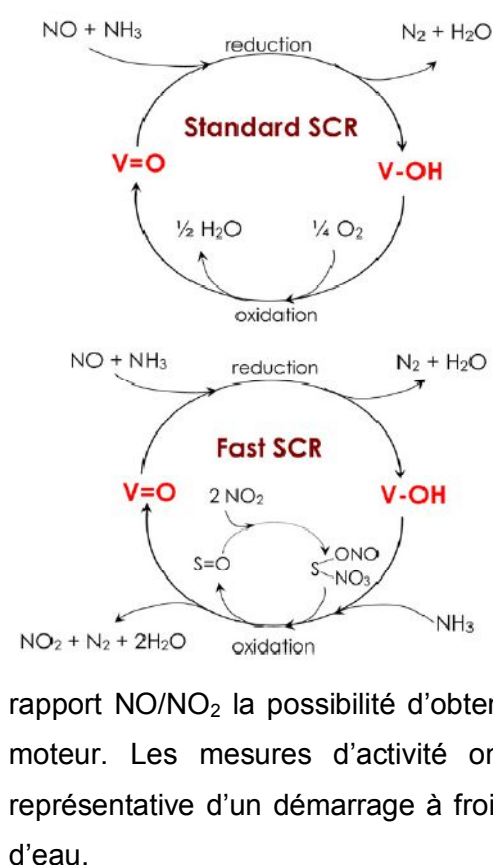
Nous observons sur les catalyseurs de référence des variations significatives d'activité en conversion des NO_x selon le rapport NO/NO₂. Dans les conditions stationnaires, les procédés fonctionnent généralement dans des conditions standard correspondant à la réaction [67] :



Kato et coll. (27) ont montré qu'il était possible d'accélérer cette réaction en présence d'un mélange équimolaire de NO et NO₂ dès les basses températures. Dans ces conditions, la réaction [68] est mise en jeu :



Toutefois, le fait de travailler en présence de NO₂ rend plus complexe le fonctionnement du catalyseur en raison d'une multiplication du nombre de réactions parallèles et successives promues à la surface du catalyseur avec la formation de sous-produits indésirables tels que le protoxyde d'azote (N₂O) dont une des voies de formation peut être la décomposition du nitrate d'ammonium NH₄NO₃. Les mécanismes de réactions sont aujourd'hui correctement décrits en particulier sur des catalyseurs à base de vanadium largement utilisés pour des applications en stationnaire.



La Figure 64 (ci-joint) illustre un cycle catalytique mis en jeu pour réaction de réduction des NO_x en conditions « *standard* » et « *fast* » SCR où l'étape limitante est la réoxydation du groupement V⁴⁺-OH en V⁵⁺=O. Ceci nécessite la présence d'oxygène. Toutefois, il a été démontré que cette étape est beaucoup plus rapide lorsque NO₂ réoxyde le groupement V⁴⁺-OH.

Le développement de système de post-traitement SCR à l'urée avec formation *in situ* d'ammoniac est aujourd'hui appliqué pour des sources « *mobile* » avec selon le rapport NO/NO₂ la possibilité d'obtenir un traitement efficace lors du démarrage à froid du moteur. Les mesures d'activité ont été réalisées en programmation de température représentative d'un démarrage à froid d'un moteur sur des catalyseurs vieillis en présence d'eau.

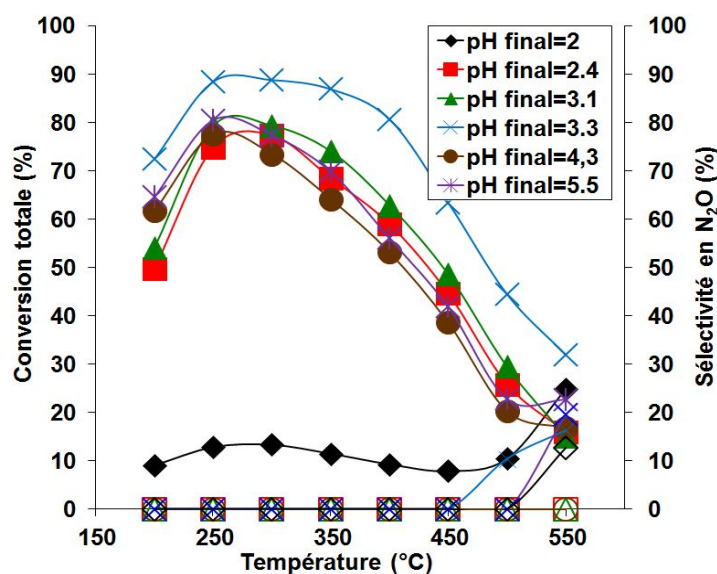


Figure 65 : Influence du pH final de synthèse sur l'activité catalytique en condition fast-SCR des solides CeVO₄ après vieillissement préalable à 600 °C (NH₃=NO_x=400ppm; 8% O₂; 10% CO₂; 10% H₂O; NO/NO_x=0,5 ; GHSV=250kh⁻¹).

Les profils de conversion de NO_x et de sélectivité de formation de N_2O en fonction de la température ont été obtenus en condition *fast-SCR* ($\text{NO}/\text{NO}_x = 0.5$). La Figure 65 vérifie bien l'obtention de conversion de NO élevée dès les faibles températures (200°C) en particulier sur le catalyseur 3,3-CeV le plus actif. Celle-ci se stabilise pour l'ensemble des catalyseurs lorsque la température augmente puis décroît au-delà de 450°C . L'étude en conditions *standard-SCR* du catalyseur 3,3-CeV souligne des performances moins intéressantes avec une conversion des NO_x plus faible de l'ordre de 36% contre 89% à 250°C en *fast-SCR*. Ce comportement couramment observé (28) (29) souligne comme précédemment discuté l'importance de l'intermédiaire de réaction NO_2 dans le cycle catalytique. Dans le cycle décrit sur la Figure 64, la ré-oxydation de $\text{V}^{4+}\text{-OH}$ en $\text{V}^{5+}=\text{O}$ est généralement considérée comme l'étape lente du cycle catalytique. A basse température, la cinétique de formation de NO_2 est limitante ce qui peut expliquer la conversion plus faible en conditions *standard-* qu'en *fast-SCR*. En revanche la décroissance de la conversion observée à haute température peut s'expliquer par l'oxydation de NO en NO_2 thermodynamiquement défavorisée mais aussi par une oxydation du réducteur, l'ammoniac étant dans ce cas converti préférentiellement en NO. Le catalyseur 3.3-CeV présente les conversions de NO en N_2 les plus élevées sur l'intégralité du domaine de température. L'intervention de l'oxydation de l'ammoniac intervient également à plus haute température sur ce catalyseur ce qui semble concordant avec l'évolution des rapports $\text{O}_\alpha/\text{O}_\beta$ extraits de l'analyse XPS. Il est à noter que cette oxydation de l'ammoniac se fait exclusivement en NO sur ce catalyseur comme pour 3,1-CeV tandis qu'une part non négligeable de l'ammoniac s'oxyde en N_2 à haute température pour 2,0-CeV (dès 480°C), 5,5-CeV (dès 530°C) et dans une plus faible mesure pour 4,3-CeV (dès 540°C) (Figure 66). Enfin, notons une faible formation de N_2O intervenant au-delà de 475°C .

Contrairement au catalyseur 3,3-CeV, les plus faibles conversions de NO_x sont enregistrées sur le catalyseur 2,0-CeV avec des conversions inférieures à 30% sur l'ensemble du domaine de température de l'étude. Cette faible activité à faible température ($T < 250^\circ\text{C}$) peut être partiellement expliquée par la différence de surface spécifique ($0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ sur 2,0-CeV) environ cinq fois inférieure à celles mesurées sur les autres catalyseurs. Toutefois, les différences d'activité variant d'un facteur 5-10 ne peuvent pas être complètement reliées aux variations de surfaces spécifiques, la composition de surface étant également un facteur influençant les performances des catalyseurs CeVO_4 .

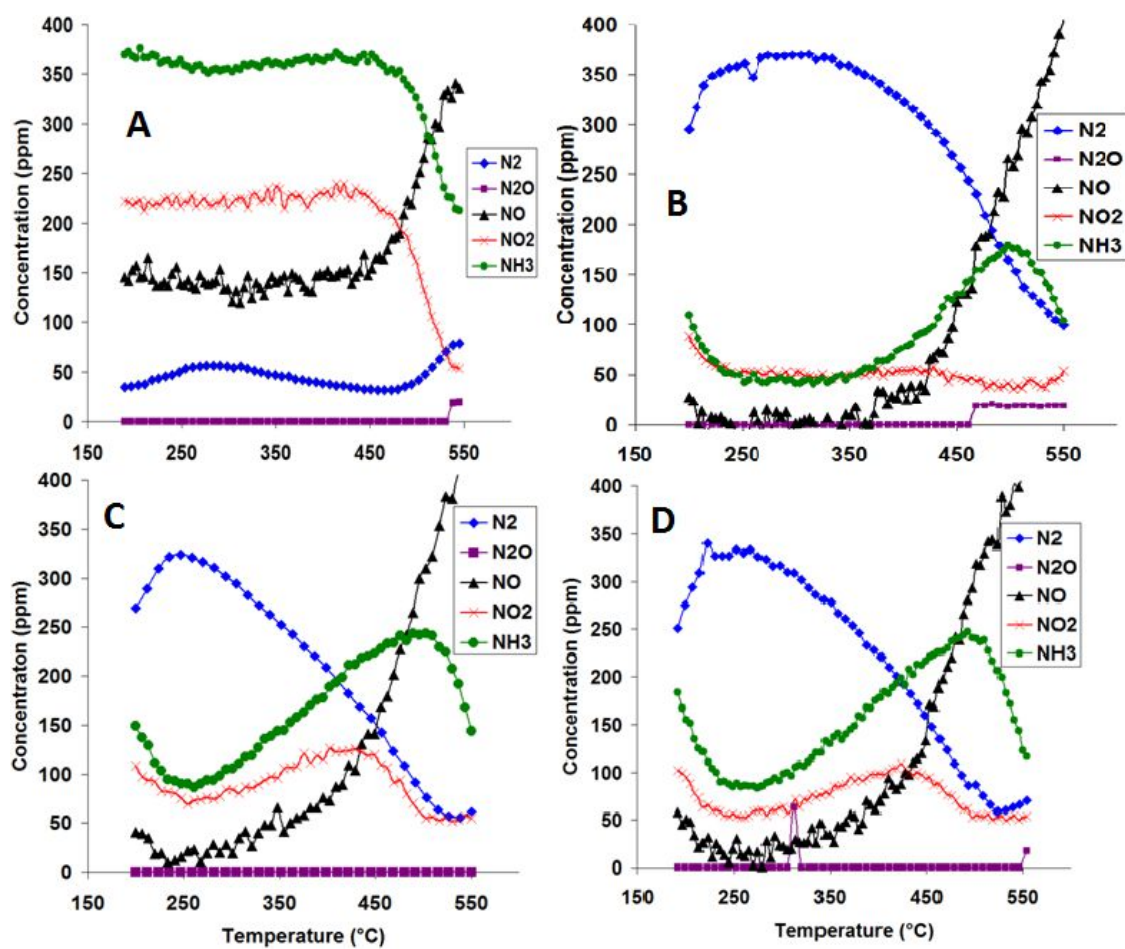


Figure 66 : Activité catalytique de (A) 2,0-CeV ; (B) 3,3-CeV ; (C) 4,3-CeV et (D) 5,5-CeV en conditions fast-SCR après vieillissement hydrothermal à 600°C.

IV.4. Comparaison des propriétés physico-chimiques et catalytiques

Les performances catalytiques de CeVO_4 ont été étudiées dans les conditions *fast-SCR* correspondant à un rapport $\text{NO}/\text{NO}_x = 0,5$. Les profils de conversion montrent des évolutions complexes résultant de limitations cinétiques et thermodynamiques respectivement à basse et haute température. Par ailleurs, une activité optimale en réduction sélective des NO_x en N_2 nécessite des fonctions redox et acide-base bien optimisées; leur efficacité pouvant également fluctuer selon le domaine de température de l'étude. Par exemple, Smirniotis et coll. (30) concluent que l'acidité de Lewis est plus importante que l'acidité de Brønsted à basse température pour les catalyseurs SCR. Le degré d'insaturation de surface est également un paramètre important déterminant les propriétés redox du catalyseur. Pour illustration, Zhang et coll. ont montré sur V_2O_5 une formation accrue d'ions

superoxydes O_2^{2-} par adsorption d'oxygène sur des lacunes anioniques favorisant ainsi l'oxydation de NO en NO_2 (31). D'autres auteurs ont également observé sur $FeVO_4$ déposé sur TiO_2 une amélioration d'activité en NH_3 -SCR due à une augmentation des espèces oxygène de surface actives pour cette réaction (32).

D'une manière générale les propriétés physico-chimiques de $CeVO_4$ semblent peu perturbées par le pH final de synthèse, à l'exception du catalyseur 2,0-CeV vieilli (pH final = 2) présentant une activité en conversion des NO_x nettement plus faible en conditions *fast*-SCR. Une activité optimale est néanmoins observée sur 3,3-CeV dont l'explication pourrait différer avec celles proposées précédemment établissant un effet de la taille de particules et de l'enrichissement en $CeVO_4$ (33).

Après synthèse hydrothermale on observe la formation de $CeVO_4$. Le vieillissement thermique de $CeVO_4$ à $600^\circ C$ sous atmosphère humide en présence de 10% de vapeur d'eau n'entraîne pas de ségrégation de phase notable. L'absence de perte de vanadium suggère une bonne stabilisation du vanadium dans la structure $CeVO_4$. Le calcul du rapport d'intensité $I_{Ce-O-V}/I_{F_{2g}}$ (I_{780}/I_{460}) à partir de l'analyse par spectroscopie Raman ne met pas en évidence, selon le pH et après vieillissement des variations notables qui pourraient être associées à des ségrégations de phase induisant une modification notable de défauts de structures. Aucune relation avec la taille de cristallite extraite des analyses DRX ne peut être établie. En revanche, la surface est affectée essentiellement par une perte de surface spécifique et une variation de composition de surface qui permet d'expliquer correctement les variations d'activité en conversion de NO_x en N_2 observées sur 2,0-CeV et les autres catalyseurs en particulier 3,3-CeV qui présente les propriétés de surface optimales.

Les caractérisations massiques par DRX mettent en évidence une phase quadratique majoritaire caractéristique de $CeVO_4$ pour l'ensemble des solides. Une phase cubique caractéristique de CeO_2 est observée, excepté sur 2,0-CeV. L'absence de détection de cette phase par diffraction des rayons X peut s'expliquer par une solubilité croissante de $Ce(OH)_3$ lorsque le pH diminue. La comparaison des mesures DRX et par spectrométrie Raman ne met pas en évidence la ségrégation d'une phase V_2O_5 quel que soit le pH de synthèse considéré. Ce point est important compte tenu de la volatilité de l'oxyde qui peut engendrer une désactivation par perte de l'élément actif. Notons également que l'analyse EDS (de la Microscopie Electronique à Balayage) confirme une composition atomique proche de 50% en Ce et V pour les solides vieillis à $600^\circ C$, excepté pour 2,0- $CeVO_4$ pour lequel un léger excès de vanadium, concordant avec l'analyse par Spectrométrie de Fluorescence X, semble être relié à la solubilité plus importante de l'hydroxyde de cérium en milieu fortement acide.

Concernant les propriétés texturales des catalyseurs $CeVO_4$, la surface BET mesurée par physisorption d'azote varie entre 40 et $85 m^2/g$ après synthèse hydrothermale. On

observe un bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des tailles de cristallites déterminées par DRX. En conséquence, les variations de pH n'entraînent pas de variation notable de taille de cristallites et de surface spécifique comme cela a pu être précédemment reporté (2). En revanche, le vieillissement entraîne des modifications structurales importantes reliées au frittage préférentiel de la phase CeVO_4 . Cette tendance apparaît beaucoup plus marquée sur 2,0-CeV confirmée par l'analyse par microscopie électronique montrant la formation de gros cristallites CeVO_4 sur ce dernier catalyseur. Ce frittage est responsable d'une perte de surface sur l'ensemble des catalyseurs celle-ci étant beaucoup plus marquée sur 2,0-CeV ($0,5\text{m}^2/\text{g}$).

Au regard de l'ensemble des caractérisations, on constate que le catalyseur vieilli 2,0-CeV se singularise par une surface spécifique environ 8-10 fois inférieure à celle mesurée sur les autres catalyseurs et par l'absence d'une phase CeO_2 . Ces deux observations pourraient expliquer en partie la plus faible activité de ce catalyseur. Toutefois il est vraisemblable que la composition de surface soit un paramètre également déterminant. La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet d'apporter des éléments de réponse supplémentaires. Les énergies de liaison du niveau de cœur V 2p caractéristiques du vanadium indiquent que le vanadium est stabilisé à un degré d'oxydation +V. Cette information ne permet pas de distinguer l'environnement du vanadium en particulier si le vanadium est stabilisé dans une phase CeVO_4 ou V_2O_5 . L'analyse des compositions de surface sur une épaisseur de couche de l'ordre de 5-10 nm montre des compositions relatives Ce/V proches des compositions massiques confirmant que le vieillissement n'a pas engendré de ségrégations de surface importantes d'un des deux éléments considérés (Ce ou V). Notons néanmoins au cours du frittage thermique une croissance du rapport V/Ce qui ne semble pas reliée aux variations observées sur les rapports atomiques V/O. Une autre information extraite de l'analyse des photopics Ce 3d est reliée au degré d'oxydation du cérium. Les énergies de liaison du niveau $3d_{5/2}$ ne permettent pas de conclure avec précision quant à la nature du degré d'oxydation (+III) ou (+IV) du cérium. En général ces deux formes coexistent dans des proportions différentes selon l'environnement chimique du vanadium. La décomposition des spectres montre que conformément à l'analyse structurale le cérium est stabilisé majoritairement sous sa forme +III avec des rapports $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ inférieurs à 13% après synthèse hydrothermale. Le vieillissement entraîne une stabilisation plus importante de Ce^{4+} avec un rapport atteignant la valeur maximale de 23% sur 3,3-CeV. Ces évolutions semblent concordantes avec les rapports $\text{O}_\alpha/\text{O}_\beta$ où l'augmentation d'insaturations de surface sur CeVO_4 favorise la formation d'espèce O_α adsorbées.

En résumé, l'activité catalytique développée par CeVO_4 semble être reliée à la coexistence et la proximité du vanadium et du cérium. Ceci apparaît au moins évident sur le

catalyseur 2,0-CeVO₄ vieilli présentant la teneur en Ce⁴⁺ et l'activité les plus faibles en plus d'une surface spécifique extrêmement faible. Il semble difficile de prédire l'interaction entre le cérium et le vanadium qui sera à l'origine des propriétés catalytiques en NH₃-SCR, le cérium se retrouvant dans deux phases distinctes mais où la force d'interaction peut contribuer à moduler les changements de degrés d'oxydation des couples V⁵⁺/V⁴⁺ et Ce⁴⁺/Ce³⁺. Le degré d'oxydation du vanadium reste inchangé stabilisant l'état d'oxydation Ce³⁺ et on peut supposer qu'il pourrait modérer les changements de degré d'oxydation Ce⁴⁺/Ce³⁺ bloquant celui du vanadium. Dans ces conditions, le couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ pourrait être à l'origine des propriétés redox, le vanadium jouant le rôle d'acide de Lewis pour adsorber l'ammoniac à basse température (34). Cette interprétation semble relativement en accord avec l'analyse XPS et le comportement catalytique à basse et haute température en particulier sur 3,3-CeV où la densité de défaut de structure pourrait être un élément défavorable à basse température et favorable à haute défavorisant l'oxydation de l'ammoniac en NO comme on peut l'observer. Par conséquent, la plus forte activité catalytique de 3,3-CeV, en particulier par rapport à 2,0-CeV, pourrait être gouvernée d'une part, par une surface spécifique environ 10 fois plus grande et par une forte interaction entre des clusters VO_x résultant en forte interaction avec CeO₂.

IV.5. Références bibliographiques

1. L.H. Brixner, E. Abranson, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 70.
2. H. Wang, Y.Q. Meng, H. Yan, Inorg. Chem. Comm. 7 (2004) 553-555.
3. B. Xie, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, J. Clust. Sci. 22 (2011) 555-561
4. L. Chen, Y. Liu, Z. Lu, D. Zeng, J. Colloid Interf. Sci. 295 (2006) 440-444.
5. F. Liu, X. Shao, Y. Yin, L. Zhao, Q. Sun, Z. Shao, X. Liu, X. Meng, J. Rare Earth 29 (2011) 97.
6. R.C. Ropp, B. Carroll, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1303
7. L.D. Sun, Y.X. Zhang, C.H. Yan, C.S. Liao, Y.Q. Lu, Solid State Comm. 124 (2002) 35
8. R. Cousin, D. Courcot, E. Abi-Aad, S. Capelle, J.P. Amoureux, M. Dourdin, M. Guelton, A. Aboukais, Colloid. Surf. A 158 (1999) 43

9. H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, W. Wang, *J. Catal.* 326 (2015) 54-68
10. H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, W. Wang, *J. Catal.* 326 (2015) 54-68
11. U. Opara-Krasovec, B. Orel, A. Surca, N. Bukovec, R. Reisfeld, *Solid State Ionics* 118 (1999) 195-214
12. M.V. Martínez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernández-García, A. Inglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Catal.* 225 (2004) 240-248
13. S. Varma, B.N. Wani, N.M. Gupta, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2117-2127
14. S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A* 282 (2005) 273
15. Romeo, M., Bak, K., El Fallah, J., Lenormand, F., and Hilaire, L., *Surf. Int. Anal.* 2 (1993) 508
16. M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.* 454–456 (2000) 41–44
17. J. Kasperkiewicz, J.A. Kovacich, D. Lichtman, *J. Electr. Spect. Relat. Phenom.* 32 (1983) 123-132
18. J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 71 (1995) 249
19. L. Cheng, J. Li, M. Ge, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21177-21184.
20. M. Kang, E.D. Park, J.M. Kim, J.E. Yie, *Appl. Catal. A* 327 (2007) 261
21. H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, X. Wang, *J. Catal.* 326 (2015) 54-68
22. A. Travert, A. Vimont, A. Sahibed-Dine, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 98-107
23. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 723-736
24. J. Goscińska, M. Ziolek, E. Gibson et M. Daturi, *Catalysis Today* 152 (2010) 33-41
25. J. M. G. Amores, V. S. Escribano, M. Daturi et G. Busca, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6 (5), 879-886
26. A.L. Petre, A. Auroux, P. Gelin, M. Caldararu et N.I. Ionescu, *Thermochimica Acta* 379 (2001) 177-185

27. A. Katos, S. Matsuda, T. Kamo, F. Nakajima, H. Kuroda et T. Narita, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 4099-4102
28. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10
29. I. Nova, C. Ciardelli, E. tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad *Catal. Today* 114 (2006) 3-12
30. P.G. Smirniotis, D.A. Peña, B.S. Uphade, *Angew. Chem. Int. Ed.* 13 (2001) 2479
31. S. Zhang, Q. Zhong, W. Zhao, Y. Li, *Chem. Eng. J.* 253 (2014) 207-216
32. G. Wu, J. Li, Z. Fang, L. Lan, R. Wang, M. Gong, Y. Chen, *Catal. Comm.* 64 (2015) 75-79
33. G. Wu, J. Li, Z. Fang, L. Lan, R. Wang, T. Lin, M. Gong, Y. Chen, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 1-13
34. M.V. Martínez-Huerta, J.M. Coronado, M. Fernández-García, A. Inglesias-Juez, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *J. Catal.* 225 (2004) 240-248

CHAPITRE II : Influence du vieillissement hydrothermal sur les propriétés catalytiques de CeVO₄

IV.1.Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que la méthode hydrothermale présente l'avantage d'obtenir la structure quadratique CeVO₄ dans des conditions opératoires douces sans traitement thermique ultérieur. L'avantage de cette méthode est donc d'obtenir des surfaces spécifiques beaucoup plus grandes conformément à ce qui est également mentionné dans la littérature (1). Toutefois, un des défis pour un futur développement dans des applications mobiles est la stabilité des propriétés texturales et structurales dans un large domaine de température compris entre 150 et 550°C. La sensibilité de CeVO₄ au frittage a été démontrée au chapitre précédent où un vieillissement hydrothermal à 600°C entraîne systématiquement une perte de surface spécifique. La phase quadratique CeVO₄ semble être plus particulièrement affectée. Les mesures d'activité, réalisées uniquement sur les catalyseurs vieillis, montrent néanmoins de bonnes performances catalytiques et une influence notable du pH lors de la synthèse hydrothermale avec un solide présentant des propriétés optimales lorsque le pH en fin de synthèse hydrothermale se stabilise à une valeur proche de 3,3 (3,3-CeV).

Dans un premier temps, nous comparerons les propriétés catalytiques d'une phase CeVO₄ obtenue dans ces conditions de pH optimales sans vieillissement de façon à juger l'influence d'un vieillissement sur les performances catalytiques. Dans un second temps, l'influence de la température de vieillissement sur les propriétés structurales, texturales et catalytiques sera examinée dans des conditions variables de fonctionnement correspondant à différentes valeurs pour le rapport NO/NO_x. Plusieurs études rapportent que selon les températures de traitements thermiques les reconstructions de surface peuvent fortement modifier l'activité du catalyseur et surtout sa sélectivité. Par exemple, Nova et coll. (2) montrent qu'une agglomération d'entités VO_x isolées au cours d'une calcination favorise la SCR à basse température. En revanche, l'oxydation de l'ammoniac en produits non désirés est plutôt favorisée à haute température conduisant à une fenêtre de fonctionnement plus étroite. Il s'agira dans ce chapitre de mieux cerner les conséquences d'un vieillissement sur

les deux fonctions acide et redox qui gouvernent les performances en réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac. Finalement, CeVO_4 sera étudié après vieillissement dans des conditions de vieillissement extrêmement sévères à 850°C . Ces conditions particulières sont requises si on souhaite, par exemple, intégrer la fonction SCR sur un filtre à particules pour éliminer simultanément les NO_x et les suies en sortie de moteur Diesel.

IV.2. Influence d'un vieillissement thermique doux (500°C) sur les performances catalytiques de CeVO_4 en $\text{NH}_3\text{-SCR}$

IV.2.1. Etude des propriétés catalytiques

Les performances des catalyseurs 3,3-CeV, après synthèse et vieillissement à 500°C , ont été étudiées en programmation de température sur des mélanges de compositions variables correspondant à des rapports molaires $\text{NO}/\text{NO}_x = 1/2, 3/10, 1$ associés respectivement aux conditions *fast*-, NO_2 - et *standard*-SCR (Figure 67). Notons le cas particulier du solide non vieilli (après synthèse) qui est d'abord conditionné in-situ une nuit à 200°C sous flux d'hélium pur avant d'être évalué catalytiquement.

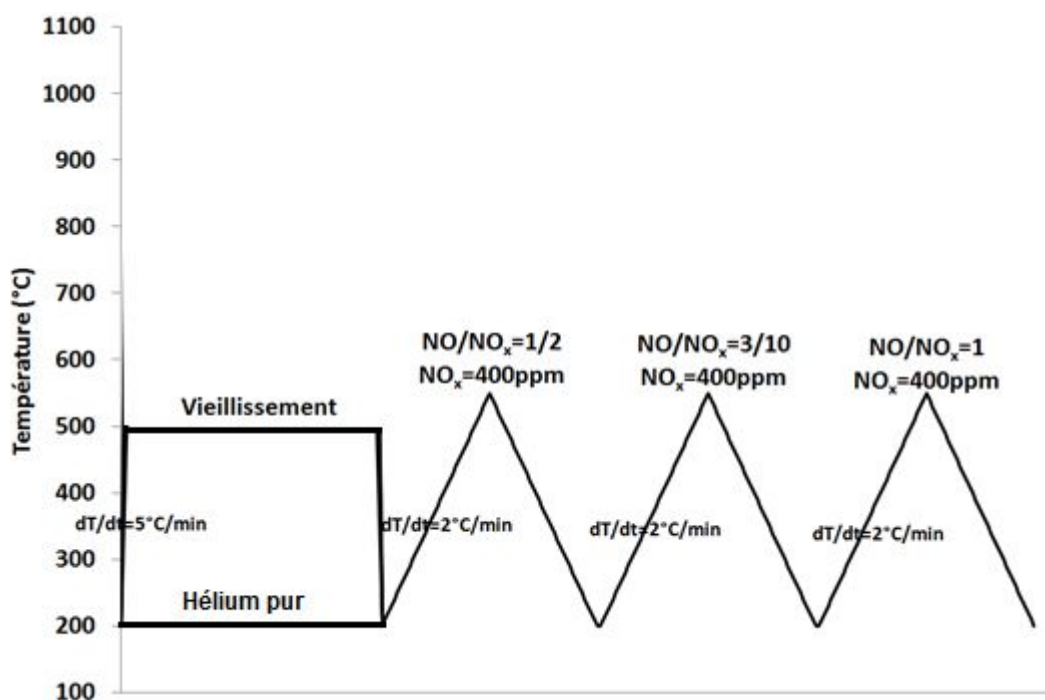


Figure 67 : Protocole de vieillissement et d'évaluation des performances catalytiques de catalyseurs CeVO_4 vieillis.

L'examen des profils de concentration en fonction de la température montre, en accord avec les résultats précédemment observés, une conversion quasi-complète des NO_x en conditions *fast*-SCR avec une concentration résiduelle en NO_x inférieure à 45 ppm (Figure 68). On observe la formation exclusive de N₂. N₂O n'est pas détectée dans ces conditions opératoires. Notons également une conversion incomplète d'ammoniac pouvant s'expliquer par une légère sur-stœchiométrie. Au-delà de 430°C, on constate une faible augmentation de la concentration résiduelle en NO dans la phase gaz corrélée à une augmentation de la concentration en ammoniac et une diminution perceptible de la production de N₂. L'ensemble de ces observations suggère une perte d'activité en SCR qui pourrait être due à une oxydation de l'ammoniac en NO et/ou une perte d'activité en conversion des NO_x. Cette perte d'activité en réduction sélective des NO_x au-delà de 450°C pourrait s'expliquer par des contraintes thermodynamiques l'équilibre entre NO et NO₂ en phase gaz étant déplacé dans le sens de la formation de NO. Une dégradation partielle des propriétés de surface du catalyseur 3,3-CeV n'est pas à exclure.

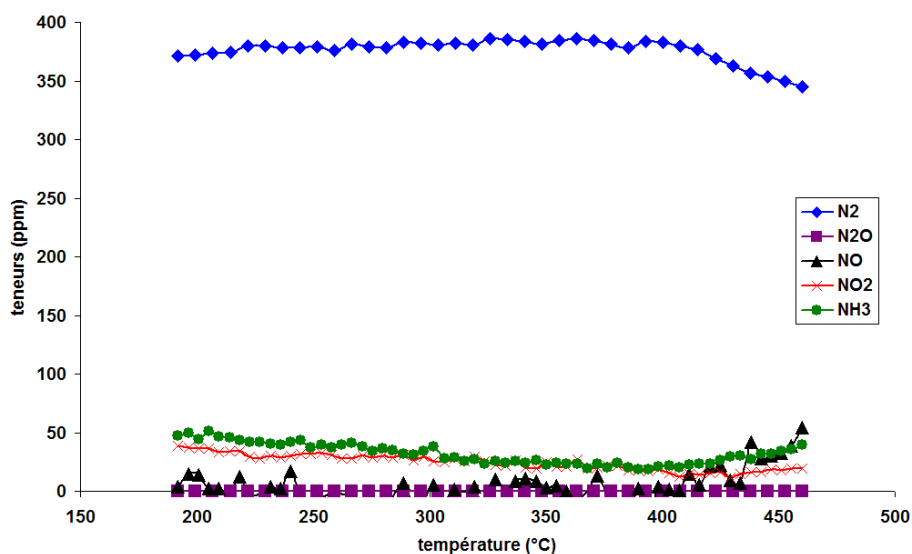


Figure 68 : Activité catalytique de 3,3-CeV en conditions *fast*-SCR après vieillissement hydrothermal à 500°C.

En présence d'un large excès de NO₂ (NO/NO_x = 3/10), typiquement en conditions NO₂-SCR, des réactions secondaires peuvent se produire conduisant notamment à la formation de N₂O. En effet, ces conditions opératoires sont favorables à la formation de

nitrate d'ammonium et la faible proportion de NO en phase gaz pourrait rendre sa décomposition beaucoup plus rapide que sa réduction successive par NO en nitrite d'ammonium. Par conséquent, la formation de N₂O pourrait être favorisée au détriment de N₂. L'examen de la Figure 69 montre une réduction incomplète notamment à basse température (T<250°C). Toutefois, la formation de N₂O reste modeste et n'est détectée qu'à partir de 400°C dont la concentration résiduelle n'excède pas 30 ppm. L'augmentation de la concentration résiduelle en NO au-delà de 425°C due à l'oxydation de l'ammoniac pourrait partiellement expliquer la formation de N₂O. Dans les conditions de température, la formation de nitrate d'ammonium n'est pas à exclure. Son accumulation à la surface du catalyseur et sa décomposition ultérieure pourrait également être à l'origine de la formation de N₂O.

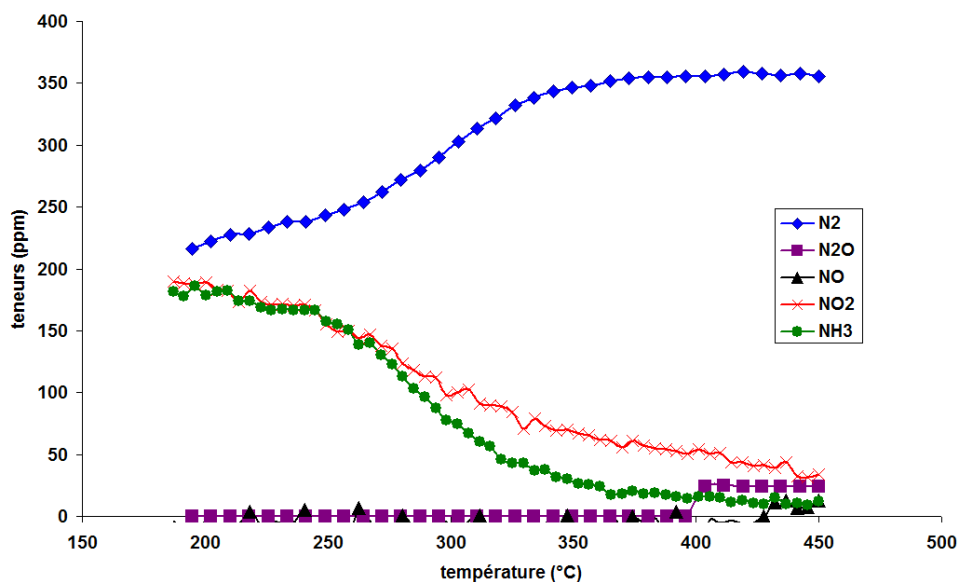


Figure 69 : Activité catalytique de CeVO₄ pH final=3,3 en NO₂-SCR après vieillissement hydrothermal à 500°C.

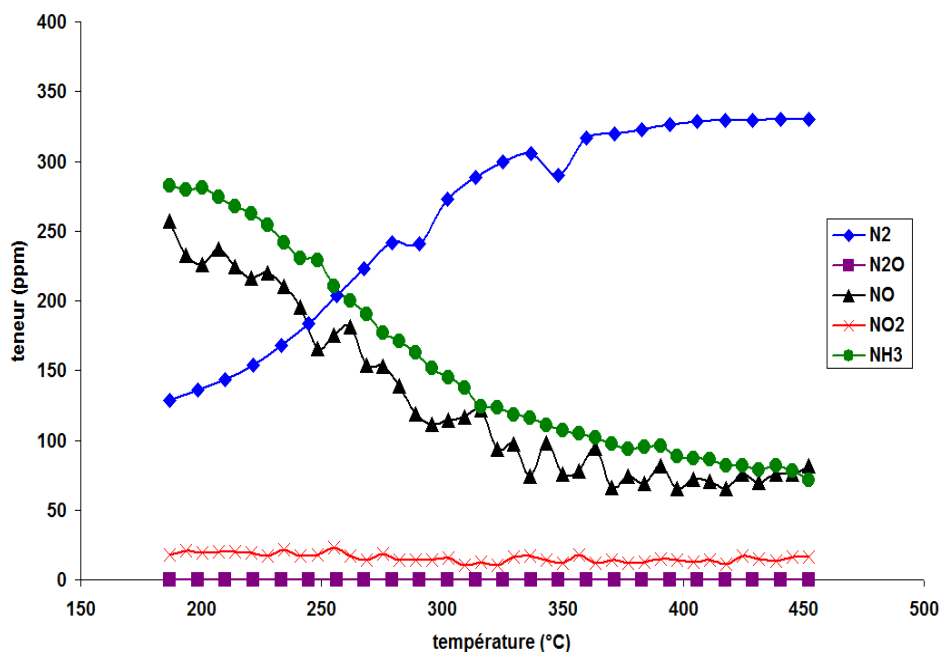


Figure 70 : Activité catalytique de CeVO_4 pH final=3,3 en standard-SCR après vieillissement hydrothermal à 500°C .

Finalement, dans les conditions *standard*-SCR on observe globalement un comportement catalytique plus altéré soulignant l'importance de NO_2 dans le cycle catalytique. C'est plus particulièrement vrai à faible température où les concentrations résiduelles en NO_x dans les effluents sont supérieures à celles mesurées en *fast*- et *NO₂*-SCR. L'examen du comportement du catalyseur à haute température permet toujours de constater une conversion quasi-complète de NO_2 . Toutefois là encore la concentration globale en NO_x demeure supérieure à celles mesurées en *fast*- et *NO₂*-SCR. Notons, qu'une formation de N_2O n'est pas détectée dans ces conditions opératoires

Comparons maintenant les courbes de conversion et de sélectivité enregistrées sur 3,3-CeV après synthèse hydrothermale et après vieillissement hydrothermal à 500°C . Les profils de conversion et sélectivité enregistrés dans les conditions *fast*-, *NO₂*- et *standard*-SCR sont reportés sur la Figure 71(a), (b) et (c). Il s'agit ici, d'une part, de visualiser les différences d'activité et de sélectivité induites par un vieillissement thermique en conditions simulées et, d'autre part, de vérifier si au cours du cycle catalytique la surface de CeVO_4 sans vieillissement hydrothermal préalable évolue au cours de la réaction.

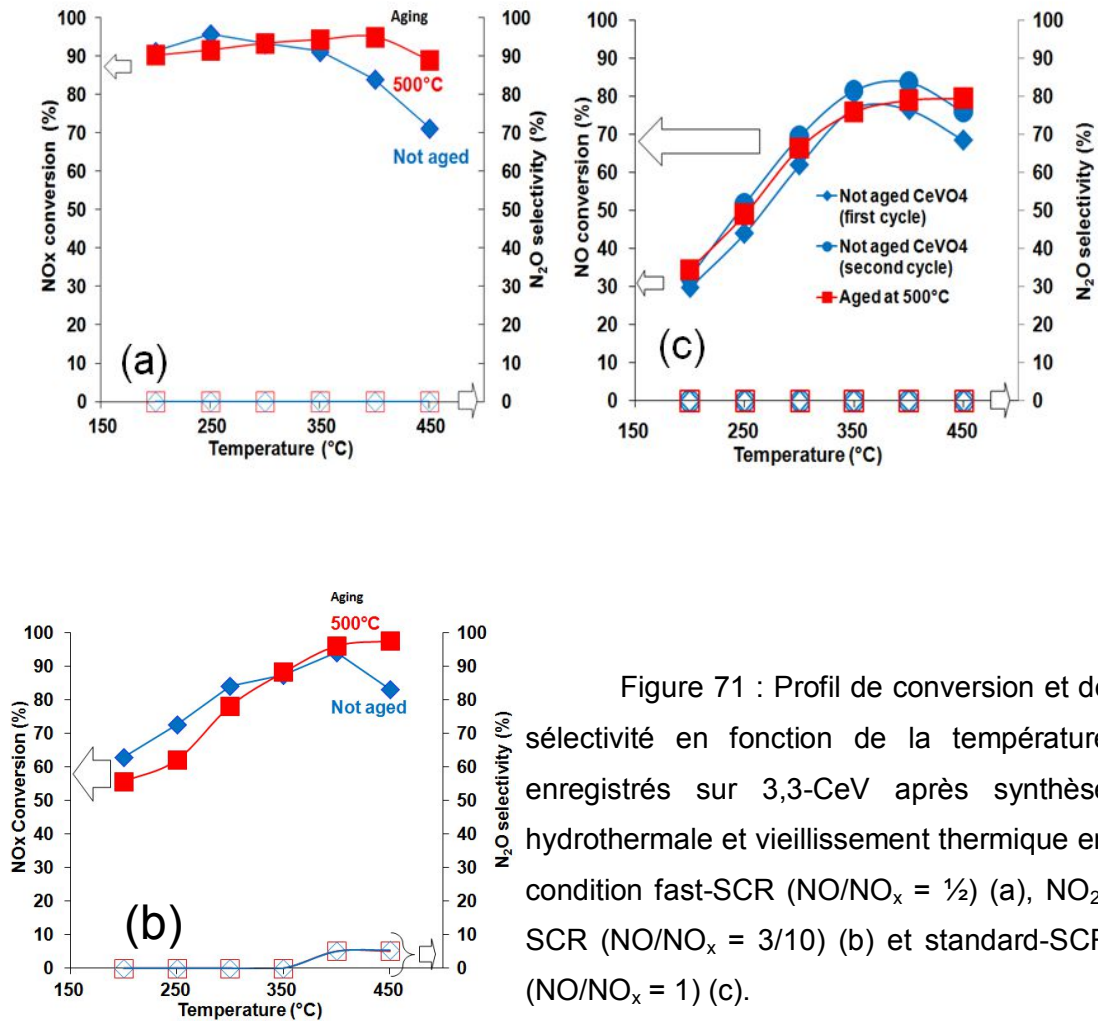


Figure 71 : Profil de conversion et de sélectivité en fonction de la température enregistrés sur 3,3-CeV après synthèse hydrothermale et vieillissement thermique en condition fast-SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x = 1/2$) (a), NO_2 -SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x = 3/10$) (b) et standard-SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x = 1$) (c).

L'examen des courbes de conversion enregistrées sur le solide CeVO_4 obtenu après synthèse hydrothermale montre les mêmes tendances décrites précédemment sur le catalyseur 3,3-CeV vieilli avec des niveaux de conversion très supérieurs à faible température ($T < 275^\circ\text{C}$) en conditions *fast*-SCR (Figure 71 (a)). Dans ces conditions, les courbes enregistrées sur 3,3-CeV vieilli et non vieilli se superposent démontrant un comportement catalytique identique et une formation exclusive de N_2 . En revanche à haute température ($T > 375^\circ\text{C}$), les conversions globales en NO_x enregistrées en conditions NO_2 -SCR deviennent légèrement supérieures à celles mesurées en conditions *fast*-SCR notamment sur le catalyseur vieilli à 500°C où leur stabilisation est observée au-delà de 375°C (Figure 71 (b)). Ce n'est pas le cas pour 3,3-CeV non vieilli où une perte d'activité en conversion des NO_x est observée en NO_2 -SCR encore plus accentuée en conditions *fast*-SCR. Dans les conditions *standard*-SCR les moins favorables peu de différences sont observables avec une activité en conversion de NO_x en N_2 légèrement supérieure pour le catalyseur vieilli et une stabilisation plus marquée à haute température sur cet échantillon (Figure 71 (c)). Cette stabilisation ne semble pas liée comme précédemment observée à

une oxydation de l'ammoniac en N_2 . Au final, le fait le plus marquant est sans doute l'activation du catalyseur non vieilli observée au cours de la réaction après plusieurs cycles catalytiques (Figure 71 (c)). Ce résultat peut ouvrir des perspectives d'un point de vue pratique montrant qu'une calcination ou un traitement thermique *ex situ* ne s'impose pas dans la procédure d'activation d'oxydes mixtes $CeVO_4$.

Peu de données dans la littérature sont accessibles pour comparer l'activité catalytique de phases $CeVO_4$ en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac. En revanche, il est intéressant d'établir des comparaisons avec des catalyseurs couramment développés pour ce type d'application à base de vanadium et de cérium dont les caractérisations physicochimiques montrent que $CeVO_4$ peut être formé en proportions variables selon la température de calcination et coexister avec d'autres phases actives telles que V_2O_5 et CeO_2 (3) (4). Dans tous les cas les auteurs soulignent l'importance de l'interaction entre le vanadium et le cérium qui peut se retrouver dans des entités Ce-O-V. Le Tableau 12 permet de faire quelques comparaisons dans un premier temps avec des catalyseurs conventionnels à base de vanadium supporté promu par ajout de tungstène ou de molybdène. L'évaluation de leurs performances en SCR est réalisée généralement en conditions standard qui sont les conditions typiques pour le traitement de sources stationnaires. La présence d'eau et de SO_2 souvent présents dans les effluents gazeux industriels engendre généralement une désactivation. Dans nos conditions opératoires en présence de 400 ppm de NO_x et d'ammoniac, de 8% d'oxygène, 10% CO_2 et 10% H_2O , les conversions en NO_x en N_2 mesurées sur $CeVO_4$ à 200°C sont proches de 40% pour des temps des séjours plus courts correspondant à $0.4 \times 10^{-2} \text{ g.L.h}^{-1}$.

Le seul élément de comparaison dans les conditions NO_2 -SCR reporté dans la référence (5) montre également une activité spécifique de $CeVO_4$ supérieure à V_2O_5 - WO_3/TiO_2 (50% de conversion de NO_x à 175°C contre 55-60% pour des concentrations correspondantes en NO_x et ammoniac plus faibles (5). L'introduction de cérium a incontestablement un effet bénéfique avec un gain d'activité observé pour des teneurs croissantes en cérium (3). L'interaction en Ce et V semble être un point déterminant au regard des études précédentes (4) et en concordance avec les observations reportées au chapitre précédents. La comparaisons des données sur des systèmes VO_x/CeO_2 montre un gain d'activité sur VO_x/CeO_2 ($V/Ce = 0,75$) mais une sensibilité importante à l'humidité dans le milieu réactionnel, la conversion chutant de 60 à 28% à 200°C en présence de vapeur d'eau soit une conversion nettement inférieure à celle reportée sur 3,3-CeV. Ce résultat semble plaider pour une meilleure stabilisation du vanadium dans la structure $CeVO_4$.

Au regard de l'ensemble de ces informations, la phase CeVO_4 semble présenter une activité intrinsèque supérieure aux catalyseurs conventionnels. Bien que l'eau soit reconnue pour engendrer une désactivation, la présence d'une composition importante de vapeur d'eau aux cours des mesures catalytiques sur CeVO_4 (10% H_2O) n'empêche pas de conserver des activités en conversions des NO_x supérieures à ce qui est rapporté jusqu'à présent dans la littérature sur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$. Afin d'expliquer plus amplement les variations d'activité observées, nous avons caractérisé les propriétés massique et surfacique de 3,3-CeV et leur évolution avant et après vieillissement.

Tableau 12 : Comparaison des performances catalytiques de systèmes à base de vanadium supporté sur différents substrats

Catalyseurs	Composition du mélange réactionnel	Temp. (°C)	X _{NO} , Conv. de NO _x	Sél. N ₂ O	Réf.
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 63 m ² /g	750 ppm NO, 840 ppm NH ₃ , 2 vol.% O ₂ W/Q ₀ = 2×10 ⁻² g.L.h ⁻¹	200	10%	95-100% jusqu'à 430°C	(2)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 55 m ² /g	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 3 vol.% O ₂ 10 vol.% H ₂ O W/Q ₀ = 3×10 ⁻² g.L.h ⁻¹	150 200	28% (sans H ₂ O et SO ₂) 92% (sans H ₂ O et SO ₂) 18% (avec H ₂ O et SO ₂)	95-100% jusqu'à 430°C	(3)
V ₂ O ₅ (1.5)-MoO ₃ (6) /TiO ₂ - 55 m ² /g	800 ppm NO, 800 ppm NH ₃ , 9000 ppm O ₂ W/Q ₀ = 2×10 ⁻² g.L.h ⁻¹	150 200	28% 92%	formation à T>320°C Sél. N ₂ O max = 62,5%	(6)
VO _x /CeO ₂ (V/Ce = 7.5) 110 m ² /g	500 ppm NO, 800 ppm NH ₃ , 3 vol.% O ₂ 10 vol.% H ₂ O W/Q ₀ = 1×10 ⁻² g.L.h ⁻¹	200 200	60% 28% (avec H ₂ O)	formation à T>320°C Sél _{max} N ₂ O = 62,5%	(4)
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ Monolithe	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 10 vol.% O ₂ , 10 vol.% H ₂ O	200	35%		(7)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	1000 ppm NO ₂ , 1000 ppm NH ₃ 2 vol.% O ₂ , 1 vol.% H ₂ O	175	50%		(5)

IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques

IV.2.2.1. Etude des propriétés structurales et morphologiques

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés sur les solides obtenus après synthèse hydrothermale et vieillissement à 500°C sous atmosphère humide (10 % H₂O dilués dans l'air) sont reportés sur la Figure 72. Ils présentent les mêmes caractéristiques structurales discutées au chapitre précédent associées à la coexistence d'une phase CeVO₄ quadratique majoritaire et CeO₂ présentant une structure cubique faces centrées. L'affinement des raies apparaît moins évident qu'après vieillissement à 600°C (Cf. Chap. 1). L'analyse par microscopie à balayage confirme une faible recristallisation, les clichés MEB sur la Figure 73 ne mettant pas en évidence une croissance significative de la taille de particules et des changements morphologiques évidents induits par le vieillissement hydrothermal à 500°C. L'analyse EDS ne souligne pas d'hétérogénéités de composition consécutives au vieillissement à 500°C sur l'élément de volume analysé (Tableau 13).

Egalement, l'analyse DRX sur 3,3-CeV après réaction ne montre pas de différences notables induites par les cycles de température successifs et les variations de compositions réactionnelles.

Tableau 13 : Composition générale de CeVO₄ non vieilli et vieilli à 500°C obtenue par détection EDS.

3,3-CeV	% atomique en Ce	% atomique en V	Ce/V atomique
Non vieilli	50,7	49,3	1,03
500°C	49,2	50,8	0,97

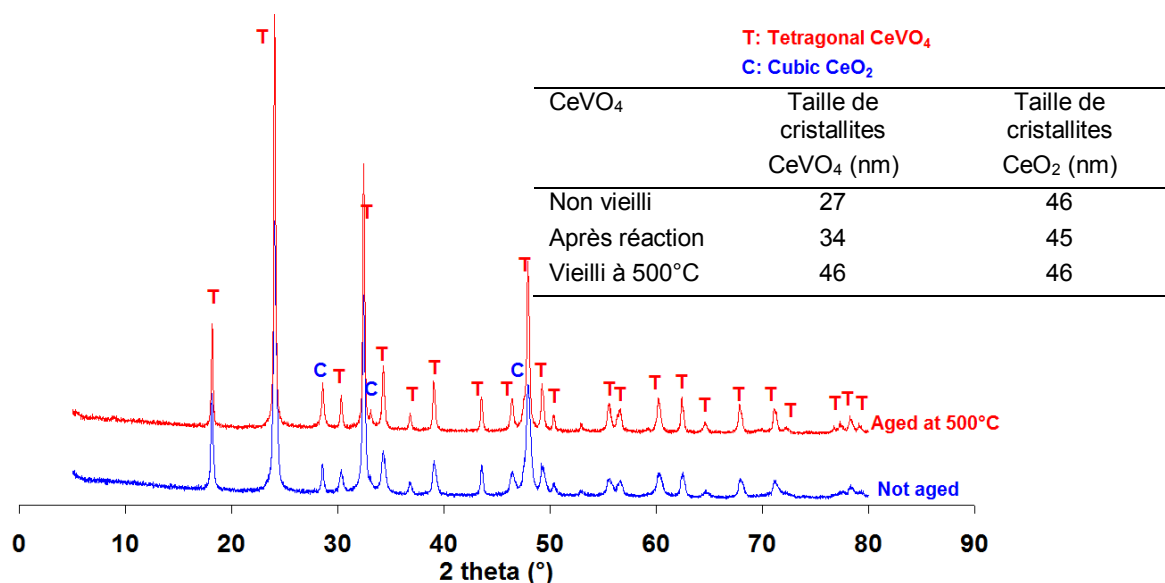


Figure 72 : Influence d'un vieillissement sur la structure cristallographique de 3,3-CeV

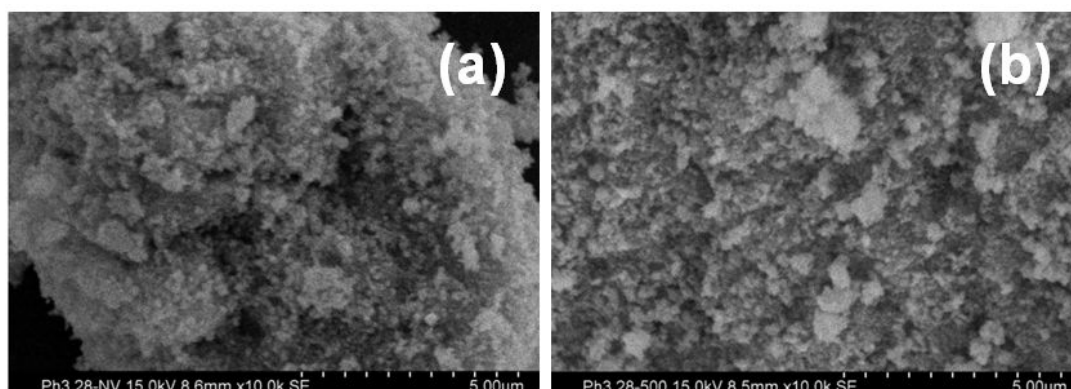


Figure 73 : Clichés MEB sur 3,3-CeV non vieilli (a) et vieilli à 500°C (b)

Les tailles de cristallites CeVO₄ ont été calculées à partir de la relation de Debye-Scherrer en considérant le plan (200) correspondant à la raie de diffraction située à $2\theta = 24,0^\circ$. Pour CeO₂, le plan (111) à $2\theta = 28,5^\circ$ a été sélectionné. La comparaison des valeurs estimées (Cf. tableau de la Figure 72) montre les mêmes tendances observées au chapitre 1 avec un frittage préférentiel de la phase CeVO₄ au cours du vieillissement hydrothermal à 500°C, le diamètre des cristallites augmentant de 27 à 46 nm.

La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse DRX car cette technique permet d'identifier les phases cristallisées et amorphes. Les bandes de vibration caractéristiques de CeO₂ et V₂O₅ n'apparaissent pas sur les spectres enregistrés sur 3,3-CeV après vieillissement hydrothermal et réaction (Cf. Figure 74).

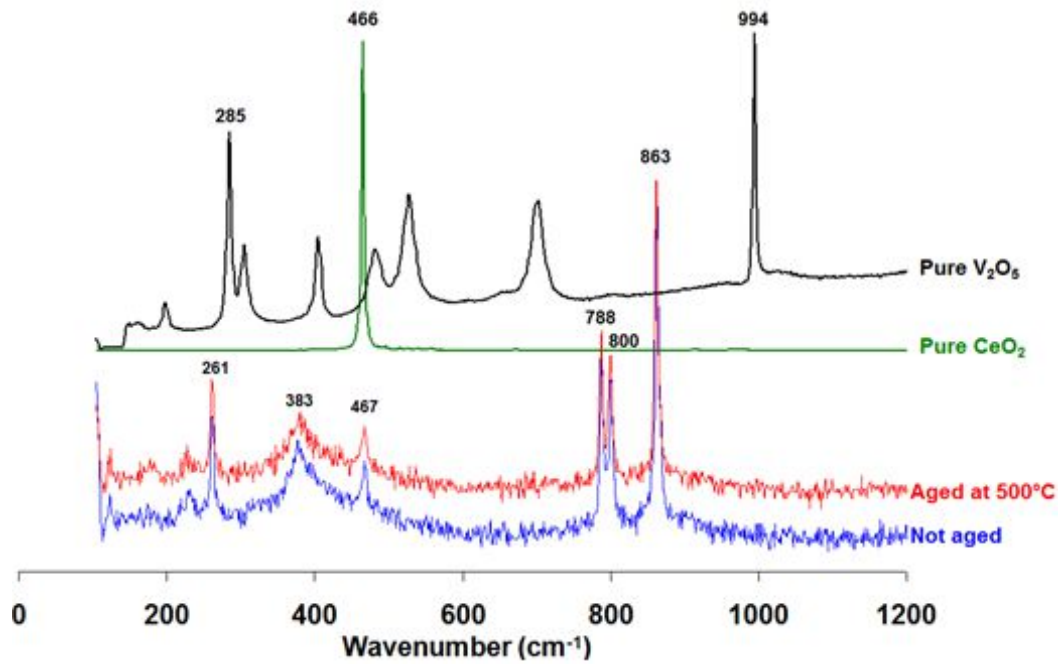


Figure 74 : Influence d'un vieillissement sur le Spectre Raman de CeVO_4

Les spectres Raman enregistrés sur la Figure 74 avant et après vieillissement sont identiques, dominés par les bandes les plus intenses à 788, 800 and 862 cm^{-1} et celles moins intenses à 224, 261, 383, 467 toutes caractéristiques des modes de vibration de la phase CeVO_4 quadratique. Nous ne pouvons pas exclure une contribution sur l'intensité de la bande à 467 cm^{-1} de la phase cubique CeO_2 compte tenu de l'analyse par diffraction des rayons X révélant la présence de cette phase. De la même façon, les valeurs numériques extraites du rapport d'intensité correspondant aux raies Raman caractéristiques des structures pontées V-O-Ce et du mode F_{2g} de CeO_2 ($I_{\text{Ce-O-V}}/I_{F_{2g}}$) ne montrent pas de variations significatives témoignant de disparités importantes sur les densités de lacunes anioniques présentes dans le solide (8).

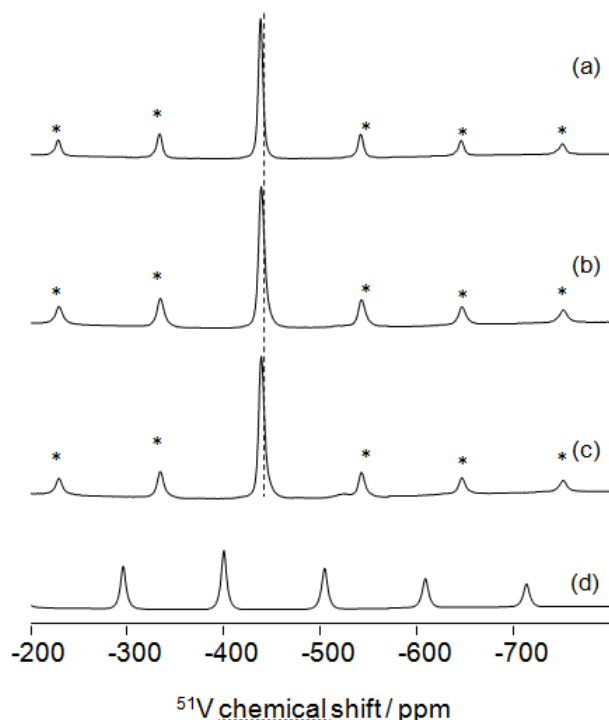


Figure 75 : Spectres MAS-NMR du ^{51}V des solides 3,3-CeV vieilli à 500°C (a), 3,3-CeV non vieilli (b), 3,3-CeV après réaction (après 3 cycles de températures sous différents mélange réactionnels et sans vieillissement) (c) et V_2O_5 (d).

Les spectres RMN du vanadium 51 de 3,3-CeV non vieilli et après réaction (après 3 cycles de températures sous différents mélange réactionnels et sans vieillissement) sont semblables et présentent une contribution unique pouvant correspondre à CeVO_4 . Un autre point important à considérer est l'absence de V_2O_5 , ce qui confirme les résultats obtenus par spectroscopie Raman et DRX. Après un vieillissement à 500°C , la signature spectrale reste semblable. On note cependant un décalage de la contribution principale d'environ 1ppm. Ce décalage correspond à une espèce vanadium V^{5+} probablement stabilisée dans un état différent.

IV.2.2.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs CeVO_4

La réductibilité des solides peut être étudiée par réduction en température programmée (H_2 -TPR). Les thermogrammes de réduction reportés sur la Figure 76 sont caractérisés par un signal large et de faible intensité dans le domaine de température 450 - 556°C précédemment attribué à la réduction d'espèces V^{5+} de surface (9). Une consommation d'hydrogène plus importante dans ce domaine des faibles températures est enregistrée sur l'échantillon vieilli à 500°C . Ce résultat peut être corrélé avec le déplacement en RMN (Figure 75) indiquant une modification d'état du vanadium (ou d'une partie) après un

traitement hydrothermal. Comme précédemment observé au chapitre 1, l'hydrogène est principalement consommé au-delà de 600°C correspondant à la réduction massique de V^{5+} en V^{3+} . Il est à noter que cette consommation d'hydrogène se produit à des températures proches pour les 3 solides, leur taille de cristallite de $CeVO_4$ étant similaires. Les valeurs des rapports atomiques H/V calculées à partir des quantités d'hydrogène consommées respectivement égales à 1,9 et 2,0 sont en accord avec la réduction de $CeVO_4$ en $CeVO_3$.

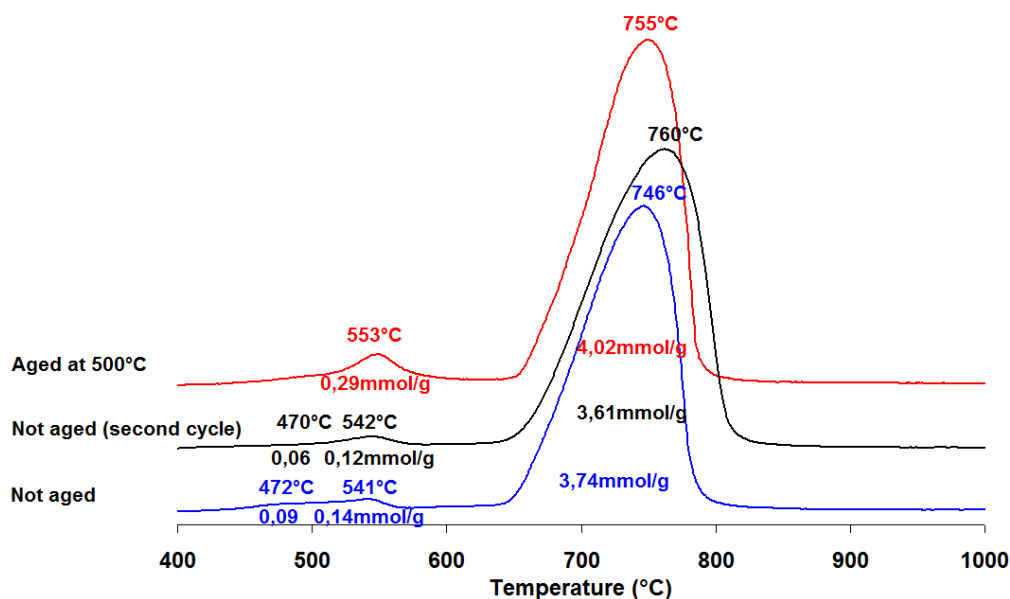


Figure 76 : Influence d'un vieillissement hydrothermal sur la réductibilité de $CeVO_4$.

IV.2.3. Caractérisations de surface

IV.2.3.1. Physisorption d'azote à -196°C

L'analyse BET mono-point permet de déterminer la surface spécifique du solide. Le Tableau 14 informe sur l'influence d'un vieillissement hydrothermal à 500°C sur la porosité du solide. On constate une perte de surface spécifique importante après vieillissement à 500°C (17,7 contre 46,0 m^2/g après synthèse hydrothermale). Cette perte de surface peut s'expliquer comme précédemment par une cristallisation plus importante de la phase $CeVO_4$. Les variations observées sur les surfaces théoriques, à partir des tailles de cristallites de $CeVO_4$ estimées par diffraction des rayons X, et calculées à partir des mesures de physisorption confirme également un frittage préférentiel de $CeVO_4$. Notons, une perte de surface moins importante après réaction (37,1 m^2/g) en accord avec une croissance de cristallite plus faible.

Tableau 14 : Influence de la procédure de vieillissement sur les propriétés structurales et texturales de CeVO₄

CeVO ₄ catalyst	Bulk V/Ce ^a	Bulk V/Ce ^b	Crystallite size (nm)		SSA (m ² g ⁻¹) experimental	SSA (m ² g ⁻¹) ^c theoretical	S _{th} /S _{exp}	I _{Ce-O-V} /I _{F2g}
			CeVO ₄	CeO ₂				
As-prepared	0.94	0.98	27	46	46.0	47.3	1.03	2.7
Aged at 500°C	0.94	1.03	46	46	17.7	27.5	1.55	2.6
After reaction			34	45	36.4	37.1	1.02	-

^a à partir de la spectrométrie de fluorescence X

^b à partir de l'analyse EDX

^c calculé à partir de la taille moyenne de cristallite de CeVO₄

Tableau 15 : Influence de la procédure de vieillissement sur les propriétés de surface de CeVO₄.

CeVO ₄ catalyst	Bulk V/Ce	B.E. Ce 3d _{5/2} (eV)	B.E. V2d _{3/2} (eV)	Ce/O	V/O	V/Ce	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	O _α /O _β
As-prepared	0.94 ^a /0.98 ^b	883.7	517.6	0.31	0.24	0.78	0.12	0.34
Aged at 500°C	0.94 ^a /1.03 ^b	883.3	517.6	0.27	0.27	1.03	0.22	0.27
After reaction								

^a à partir de la spectrométrie de fluorescence X

^b à partir de l'analyse EDX

IV.2.3.2. Analyse de surface par XPS

Nous avons vu au chapitre précédent l'importance de l'analyse XPS qui peut être considérée comme une technique informant plus précisément dans le cas de catalyseurs massiques sur la composition de surface au contact des gaz réactifs. Les deux informations extraites sont : (i) le degré d'oxydation des éléments déduit du déplacement observé sur les énergies de liaison des niveaux d'énergie de cœur des éléments considérés – (ii) la concentration relative des éléments analysés sur une épaisseur de couches comprise entre 5 et 10 nm. Comme précédemment le niveau d'énergie O1s à 530,5 eV a été choisi comme référence interne pour corriger les valeurs des niveaux V 2p et Ce 3d reportés respectivement sur les Figure 77 et Figure 78.

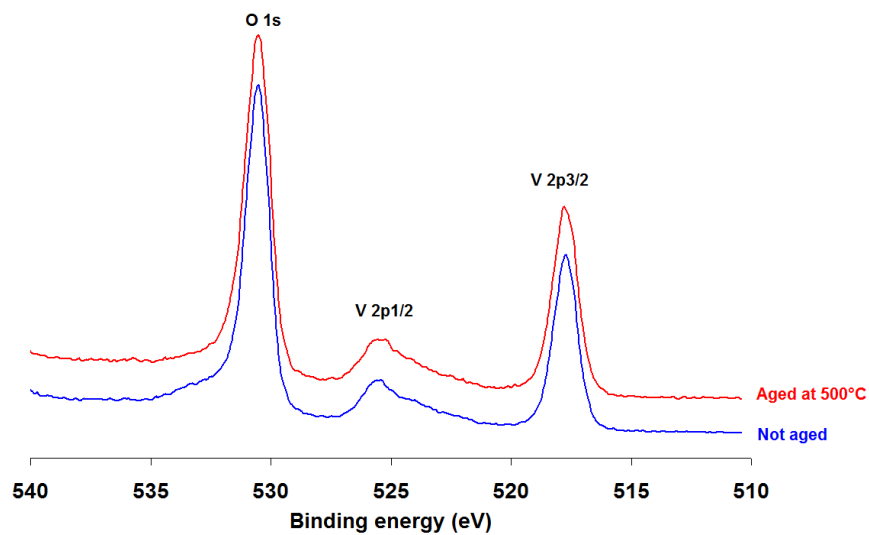


Figure 77 : spectres XPS de V 2p et O 1s enregistrés sur le catalyseur 3,3-CeV.

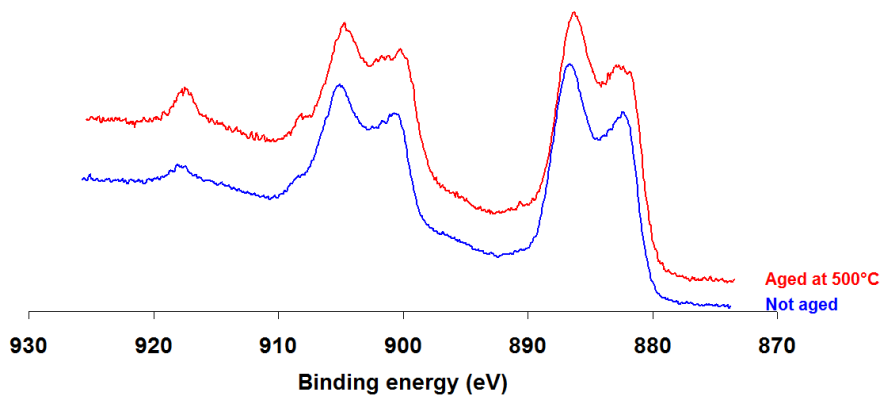


Figure 78 : spectres XPS de Ce 3d enregistrés sur le catalyseur 3,3-CeV.

Conformément aux résultats reportés au chapitre 1 de cette partie, l'énergie de liaison du photopic V $2p_{3/2}$ à 517,6 eV reste inchangée sur le catalyseur 3,3-CeV vieilli à 500°C caractérisant la présence de vanadium au degré d'oxydation +V. Cette information ne permet pas de définir plus précisément son environnement chimique même si les mesures par DRX et spectroscopie Raman plaident en faveur de V^{5+} stabilisé dans une phase $CeVO_4$ dans la masse. Les spectres XPS du niveau de coeur Ce 3d présentent une allure qui caractérise majoritairement le cérium dans un degré d'oxydation +III. On constate une augmentation de l'intensité relative de la composante u''' vers 917 eV relatives au cérium stabilisé à un degré d'oxydation +IV sur le spectre enregistré sur 3,3-CeV vieilli à 500°C.

L'analyse semi-quantitative des spectres XPS permet le calcul des rapports atomiques Ce/O, V/O et Ce/V. Les valeurs estimées sont reportées dans le Tableau 15. Il est également possible d'extraire le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} . Globalement, la comparaison des valeurs obtenues sur 3,3-CeV vieilli à 500°C révèle les mêmes tendances précédemment établies sur 3,3-CeV vieilli à 600°C (Cf. Chapitre 1 Partie IV) : La stabilisation de Ce^{4+} en surface sur 3,3-CeV peut être reliée à une augmentation du rapport Ce/V. Comme précédemment, il semble difficile d'attribuer ces variations à un enrichissement de surface en vanadium après vieillissement ou en cérium avant vieillissement. La conjonction d'une diminution du rapport Ce/O et d'une augmentation du rapport V/O conduit à un enrichissement de surface en vanadium. Seule la variation sur le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} , passant de 0,12 à 0,22 sur 3,3-CeV vieilli à 500°C, est significative et pourrait être associée au rapport $Ce^{+IV}O_2/Ce^{+III}VO_4$. Le frittage préférentiel de $CeVO_4$ pourrait expliquer une telle variation. La limite de pénétration des photons en spectroscopie XPS étant de l'ordre de 5-10 nm, l'élément de volume analysé par XPS correspondrait à une quantité de Ce(+IV) inférieure après vieillissement. Nous vérifions également une bonne corrélation entre le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} et O_α/O_β où O_α correspond à des espèces oxygène adsorbées telles que des espèces superoxydes représentatives de la densité de défauts de surface et O_β correspondant à des espèces oxygène O^{2-} de réseau. Conformément à la tendance observée au chapitre 1, on constate encore une diminution de quantité de lacunes anioniques associées à la formation de Ce^{3+} lorsque le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} augmente.

IV.2.3.3. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de pyridine

Les conditions utilisées pour l'obtention de l'acidité par adsorption de la pyridine ont été décrites précédemment dans le chapitre 1.

La quantité de pyridine pré-adsorbée à 25°C désorbe (Figure 79) presque totalement lorsque les échantillons sont exposés à une température de 200°C (Figure 80). Finalement, l'ensemble de ces observations montre une faible capacité d'adsorption de la pyridine sur CeVO₄ est une force des sites acide de Lewis modeste compte tenu des températures relativement basses pour observer une désorption quasi-complète. L'étude menée sur 3,3-CeV après trois cycles de températures sous différents mélanges réactionnels ne met pas en évidence de différences notables sur les contributions observées et leur localisation en nombre d'onde. On constate également des forces d'adsorption comparables. Notons néanmoins une atténuation de l'intensité globale du spectre qui s'explique par une diminution de la densité de sites de Lewis sans doute consécutivement à la perte de surface spécifique (Cf. Figure 81 A et B). Cette perte de surface spécifique est beaucoup plus accentuée après vieillissement à 500°C contribuant à une forte atténuation du spectre. La corrélation entre la diminution de la surface spécifique et la perte de sites acides pour l'adsorption de pyridine apparaît clairement sur la Figure 100.

Remarquons, comme cela a déjà été constaté sur les solides 3,3-CeV et 5,5-CeV vieillis à 600°C, qu'un épaulement à 1601 cm⁻¹ est discernable sur la bande à 1598 cm⁻¹ (épaulement également vers 1444 cm⁻¹ pour la bande à 1439cm⁻¹) devenant plus distinct au cours de la désorption. Cette observation pourrait être reliée à la présence de deux sites d'adsorption de la pyridine différents (10) (11).

On peut noter l'apparition pour 3,3-CeV d'une acidité de Brönsted, absente pour ses homologues non hydrotraités. Cette apparition d'acidité de Brönsted suite à ce vieillissement est en accord avec la création de nouveaux sites de vanadium mis en évidence en RMN du 51-V. Cependant, une conversion d'une partie des sites de Lewis en acides de Brönsted sous l'influence de l'adsorption de l'eau (après vieillissement hydrothermal) (12) (13) ne peut pas être totalement écartée.

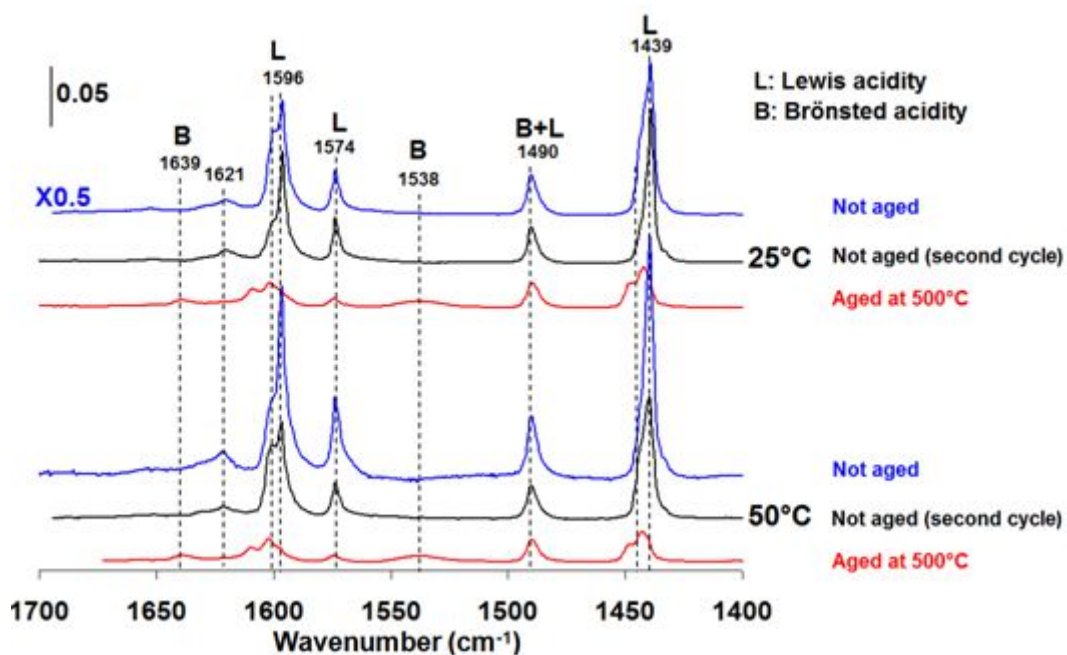


Figure 79 : Adsorption de la pyridine (après désorption à température ambiante et 50°C) sur 3,3-CeV non vieilli, après réaction et vieilli à 500°C.

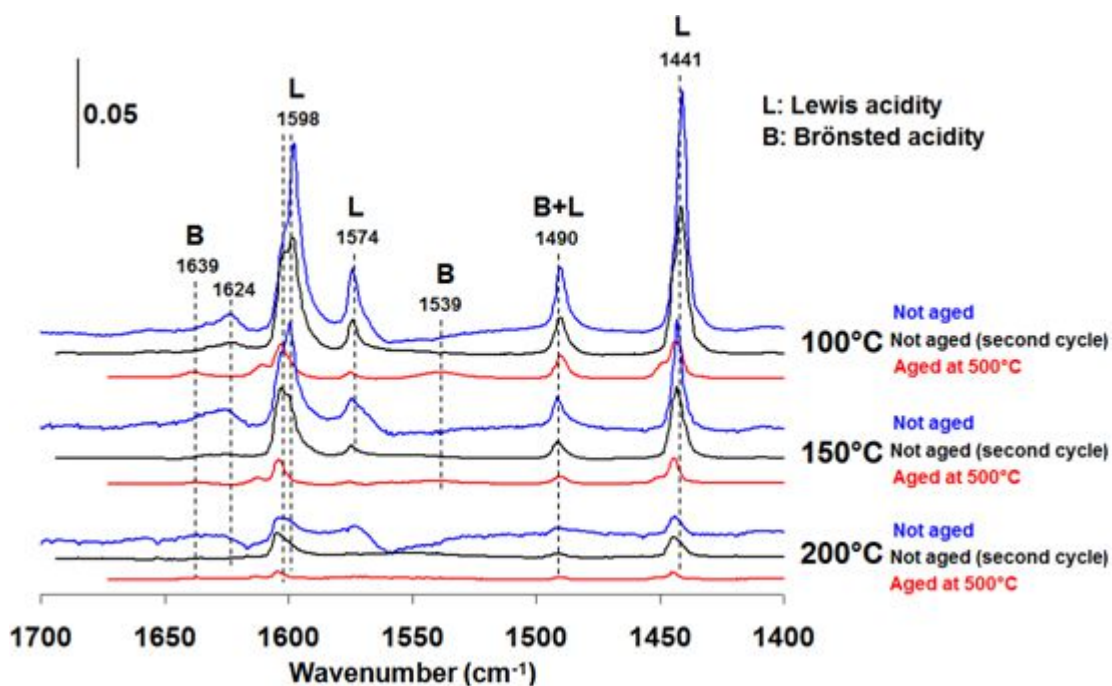


Figure 80 : Adsorption de la pyridine (après désorption à 100°C/150°C/200°C) sur 3,3-CeV non vieilli, après réaction et vieilli à 500°C.

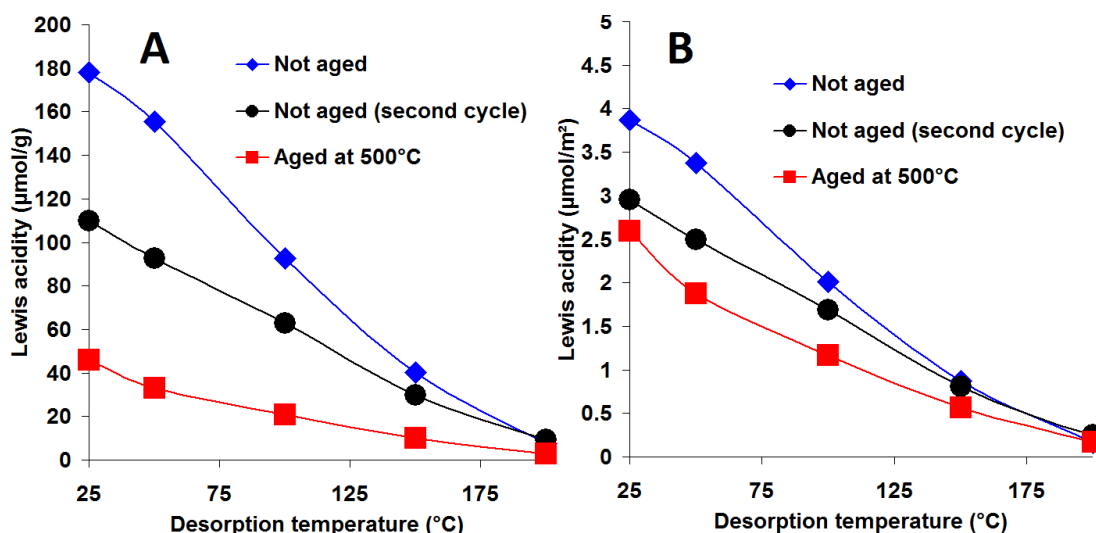


Figure 81 : Acidité de Lewis en $\mu\text{mol/g}$ (A) et $\mu\text{mol/m}^2$ (B) de 3,3-CeVO₄ non vieilli, après réaction, vieilli à 500°C en fonction de la température de désorption.

IV.2.4. Corrélation entre propriétés physicochimiques et catalytiques

Contrairement au précédent chapitre, les performances des catalyseurs CeVO₄ au cours d'expériences en programmation de température ont été évaluées en présence de mélanges réactionnels correspondant à des rapports NO/NO_x variables. Les conversions les plus élevées sont obtenues en conditions *fast*-SCR pour un rapport NO/NO_x = 0,5. Par contre, les plus faibles conversions sont enregistrées en conditions *standard*-SCR (NO/NO_x = 1). Des valeurs intermédiaires sont observées en conditions NO₂-SCR (NO/NO_x = 3/10) (Cf. Figure 82). Notons que ces conditions sont propices à la formation de N₂O à haute température (~30 ppm à T>400°C) mais dans des proportions nettement inférieures à ce qui est couramment rapporté dans la littérature sur des systèmes VO_x/CeO₂ (Cf. Tableau 12) (4) (6). Notons un point important relatif à l'absence de formation de N₂O en *fast*- et *standard*-SCR dans le cas d'un développement ultérieur de telles phases pour une application mobile. Ces tendances sont observées indépendamment de des traitements subis par le catalyseur, vieilli ou pas à 500°C. Dans tous les cas les courbes de conversion de NO convergent lors d'une élévation de température quelle que soit la composition du mélange réactionnel (Cf. Figure 82). Une telle observation pourrait être induite par une modification de l'état de surface du catalyseur mais aussi par des considérations d'ordre thermodynamique ou cinétique lorsque la température augmente significativement.

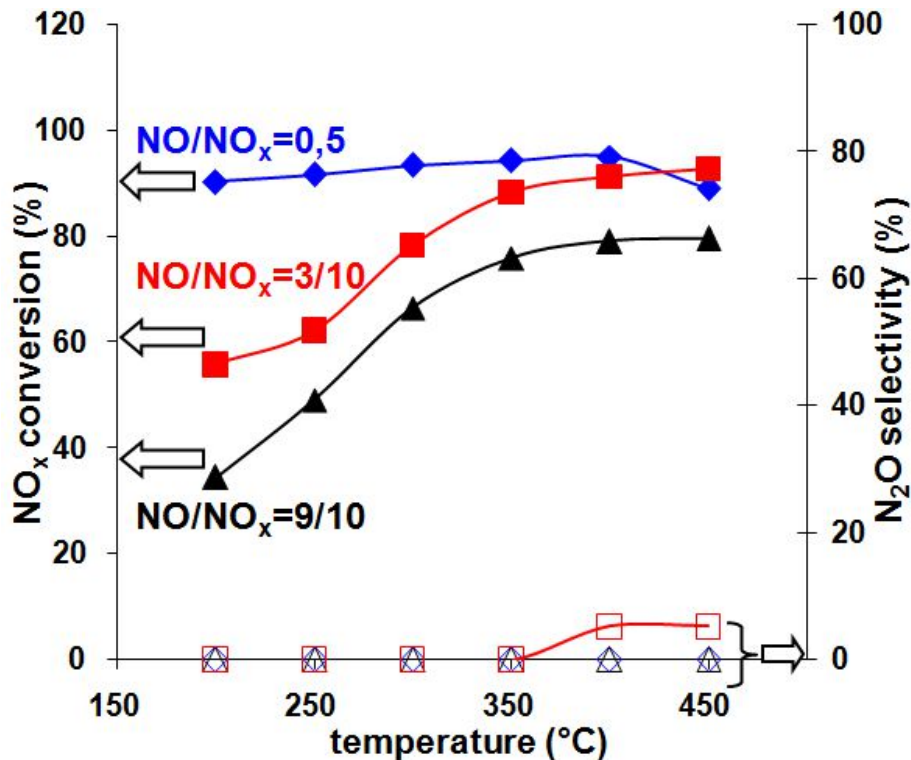


Figure 82 : Influence du rapport NO/NO_x sur les performances du catalyseur CeVO₄ vieilli à 500°C

A faible température, l'oxydation lente de NO en NO₂ est considérée comme cinétiquement limitante. Par conséquent, une augmentation de la concentration relative en NO₂ dans le mélange réactionnel (NO/NO_x = 0,5) va provoquer une forte croissance de la conversion atteignant une valeur proche de 90% maintenue dans un large domaine de température. On observe un optimum d'activité selon le rapport NO/NO_x (Cf. Figure 82) montrant l'importance de maintenir une concentration résiduelle en NO suffisamment grande pour maintenir une vitesse de la réaction importante. Ceci confirme vraisemblablement l'existence de chemins réactionnels différents selon le rapport NO/NO_x où la réduction des nitrates en nitrite d'ammonium par NO en conditions *fast-SCR* constitue une étape clé dans les mécanismes de formation d'azote.

Les conversions des NO_x à faible température sont insensibles aux conditions de prétraitement du catalyseur 3,3-CeV (avec ou sans vieillissement hydrothermal à 500°C) confirmant la prééminence du rapport NO/NO_x. Les caractérisations physicochimiques ne montrent pas de corrélations évidentes entre la surface spécifique et/ou les propriétés acides des catalyseurs, étudiées par chimisorption de la pyridine, avec l'activité catalytique en conversion de NO_x quel que soit le régime de fonctionnement du catalyseur. Par contre, la convergence des courbes de conversion montre une faible sensibilité du rapport NO/NO_x sur les performances catalytiques de CeVO₄ à haute température indépendamment du

traitement hydrothermal subi par celui-ci. A haute température, la concentration résiduelle en NO_2 dépendra de facteurs cinétiques et thermodynamiques, une élévation de température au-delà de 450°C défavorisant la formation de NO_2 .

Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X ont montré que le solide non vieilli est majoritairement sous la forme CeVO_4 quadratique et présente une phase CeO_2 minoritaire. Un vieillissement à 500°C ne crée donc pas de ségrégation (absence de phase V_2O_5 détectée par DRX et spectroscopie Raman) tout comme cela avait pu être démontré après vieillissement à 600°C . L'examen des tailles de cristallite montre que CeVO_4 est beaucoup plus sensible au frittage alors que les tailles de cristallites de CeO_2 demeurent inchangées après vieillissement à 500°C . Comme précédemment, le vieillissement va principalement perturber les propriétés de surface en particulier la surface spécifique évoluant de $46,0$ à $17,7 \text{ m}^2/\text{g}$ après vieillissement. Notons une perte de surface moins accentuée après exposition de CeVO_4 à trois cycles de température sous environnement réactionnel sans vieillissement préalable ($37,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette perte de surface semble principalement provoquée par l'augmentation de la taille de cristallites CeVO_4 . Sur la base de ces observations, l'amplitude de variation des surfaces spécifiques n'est pas corrélable aux faibles variations observées sur les conversions des NO_x , toutes de l'ordre de 30% à 200°C en conditions standard-SCR. Dans ces conditions, les variations de composition de surface pourraient expliquer le comportement catalytique de CeVO_4 .

L'analyse par spectroscopie XPS complète l'analyse BET en renseignant notamment sur le degré d'oxydation du vanadium et du cérium et la composition relative de ces deux éléments. Globalement, les énergies de liaison mesurées confirment la présence de V^{5+} et essentiellement Ce^{3+} . Toutefois, on constate des variations sur les rapports V/Ce et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ significatives après vieillissement à 500°C où les quantités relatives de vanadium V^{5+} et Ce^{4+} augmentent au détriment de Ce^{3+} . Ces observations malheureusement ne renseignent pas sur l'environnement chimique du vanadium +V stabilisé à la surface de 3,3-CeV vieilli à 500°C . Les mesures d'acidité de surface par adsorption de pyridine montrent également un comportement singulier du catalyseur vieilli à 500°C avec l'observation d'une bande d'absorption à 1538 cm^{-1} associée à l'adsorption d'ammoniac sur un site de Brønsted qui n'apparaît ni sur 3,3-CeV après synthèse, ni après trois cycles TPR. Cette espèce est minoritaire, CeVO_4 présentant majoritairement des sites de Lewis. Il semble donc difficile d'invoquer les ions ammonium comme nouveaux intermédiaires de réaction qui permettraient d'expliquer une activité intrinsèque supérieure sur 3,3-CeV vieilli (Cf. Tableau 16) en raison notamment de leur stabilité thermique plus faible par rapport aux espèces NH_3 adsorbé sur des sites de Lewis. Cette hypothèse ne peut toutefois pas être complètement écartée. En effet, plusieurs travaux mentionnent la présence de sites de Brønsted sur V_2O_5

impliqués en réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac (14). Au regard de ces nouveaux éléments de discussion, la bande à 1538 cm⁻¹ pourrait être représentative des évolutions de surface occasionnées au cours du vieillissement thermique à 500°C et refléter une ségrégation d'espèces VO_x à la surface de CeVO₄. L'absence d'observation de la bande à 1538 cm⁻¹ pourrait s'expliquer conjointement par une densité de sites de Brønsted beaucoup plus faible en raison d'un rapport V/Ce inférieur.

Le Tableau 16 permet de comparer les vitesses intrinsèques exprimées par m² de surface aux valeurs de composition de surface exprimées par le rapport V/Ce et Ce⁴⁺/Ce³⁺ e.g. au rapport CeO₂/CeVO₄. On constate une augmentation de l'activité intrinsèque en conversion des NO_x lorsqu'on observe un enrichissement de surface en vanadium et une augmentation du rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Tableau 16: Comparaison des propriétés catalytiques (standard-SCR, 200°C) et de surface sur 3,3-CeV non vieilli, vieilli à 500°C et après réaction

Traitement	Activité intrinsèque μmol/h/m ²	V/Ce _{surf.}	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ _{surf.}
Non vieilli	26,7	0.78	0.12
Vieilli à 500°C	76,4	1.03	0.22
Après réaction	37,2

Bien que l'étude de la réductibilité par réduction en température programmée par l'hydrogène ne soit pas sensible à l'extrême surface du catalyseur, il est intéressant de remarquer l'augmentation de l'intensité relative du pic de consommation d'hydrogène sur 3,3-CeV (environ 0,29mmol/g) (Cf. Figure 76) précédemment attribuée à la réduction d'espèces V⁵⁺ en V³⁺ à la surface de CeVO₄. Cette information semble concordante avec les évolutions observées sur les compositions de surface par XPS et les mesures d'acidité de surface concluant à un enrichissement en vanadium après vieillissement.

IV.3. Influence de la température du vieillissement thermique sur les performances catalytiques de CeVO₄ en NH₃-SCR

Finalement, le catalyseur CeVO₄ a été soumis à un traitement thermique sévère à 850°C sous air en présence de 10% de vapeur d'eau. L'objectif étant dans ces conditions de vérifier la stabilité de CeVO₄, de comprendre les évolutions structurales et leurs conséquences en termes de composition de surface et de performances catalytiques. La question sous-jacente était de vérifier si ces conditions de vieillissement pouvaient rompre l'interaction entre le cérium et le vanadium dans CeVO₄. La température de 850°C peut paraître élevée au regard des études de vieillissement de catalyseurs précédemment publiées qui mentionnent des températures de fonctionnement plus modestes en deçà de 700°C (15) (2) (16). Toutefois, il est important de rappeler le contexte de cette étude où la fonction SCR intégrée au filtre à particules doit résister à des exothermes importantes lors de la régénération du filtre. Dans ces conditions, les propriétés structurales peuvent être altérées avec une ségrégation de V₂O₅ qui pourrait engendrer une perte de vanadium.

Les études portant sur la résistance thermique de catalyseur SCR concernent pour la plupart des catalyseurs commerciaux V₂O₅-WO₃-TiO₂. Sous l'effet de la température une agrégation des espèces VO_x et la transformation allotropique de la phase TiO₂ anatase en phase rutile sont les principaux facteurs à l'origine de la désactivation. L'introduction de tungstène a un effet bénéfique limitant l'amplitude de ces processus (17). D'autres études ont montré que l'ajout de terres rares limite également les effets de la désactivation. La diffusion d'espèces vanadium libres dans le réseau TiO₂, favorisant la transformation allotropique de la phase anatase en rutile, est évitée grâce à la formation préférentielle de vanadates de terres rares (18) (19). La stabilité thermique de la phase CeVO₄ à 600°C a été démontrée précédemment. Toutefois, les résultats présentés au chapitre 1 sur 3,3-CeV vieilli à cette température seront remis ici en perspective de façon à pouvoir apprécier l'influence du gap de température de vieillissement sur les propriétés finales du matériau.

En relation avec les évolutions texturales et structurales observées sur les solides CeVO₄ selon les paramètres opératoires de la préparation et/ou des conditions de vieillissement, une ségrégation du vanadium en surface peut jouer un rôle dans l'activité en SCR. Cette observation faite dans le cadre de cette étude rejoint celles précédemment rapportées par Madia et coll. (15) sur un catalyseur commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂. En effet, ces auteurs ont également montré l'importance de la concentration de surface en espèces vanadates à teneur variable en vanadium et de leur état de dispersion (15). Aux faibles teneurs en vanadium, la formation d'espèces polymériques sous l'effet de la température

entraîne une activation du catalyseur. Au contraire, les auteurs observent une désactivation aux fortes teneurs en vanadium en particulier pour des températures supérieures à 600°C. Dans ces conditions de température la formation de gros agrégats d'espèces VO_x est un facteur défavorable. Une concentration optimale en vanadium peut donc être obtenue en fonction de la teneur en vanadium et du traitement thermique appliqué à un catalyseur commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂. Il apparaît donc que sous l'effet de la température, notamment lorsque celle-ci devient très élevée, au-delà de 600°C, la conjonction du frittage et de ségrégations de phases peut engendrer des concentrations et des stœchiométries pour les agrégats VO_x leur conférant des propriétés catalytiques intrinsèques très différentes.

Il s'agira donc d'une part d'examiner dans ce chapitre la stabilité thermique de la phase CeVO₄ après vieillissement à 850°C et, d'autre part, de vérifier si à cette température on favorise la ségrégation de vanadium et une agrégation possible en surface d'espèces polymériques susceptibles de modifier les propriétés catalytiques.

IV.3.1. Caractérisations massiques

IV.3.1.1. Etude structurale et morphologique

La composition massique extraite de l'analyse par Spectrométrie à Fluorescence X ne met pas en évidence de pertes d'éléments actifs après vieillissement à 850°C, en particulier de vanadium. Les résultats des calculs supposant que l'excès de cérium par rapport au vanadium est sous forme CeO₂ (donc Ce⁴⁺) sont également reportés. Ils ne soulignent pas de ségrégation de phase CeO₂ au cours du vieillissement en particulier à 850°C.

Tableau 17: Composition massique de CeVO₄ obtenu en spectrométrie de Fluorescence X

Vieillessement (°C)	% atomique en Ce	% atomique en V	% atomique en Ce ⁴⁺ (a)
Non vieilli	51,5 (50)	48,5 (50)	5,8
600°C	n.m.	n.m.	n.m.
850°C	51,6 (50)	48,4 (50)	6,2

n.m. : non mesuré

$$(a) \quad \%Ce^{4+} = \frac{\%Ce - \%V}{\%Ce} * 100 \quad [69]$$

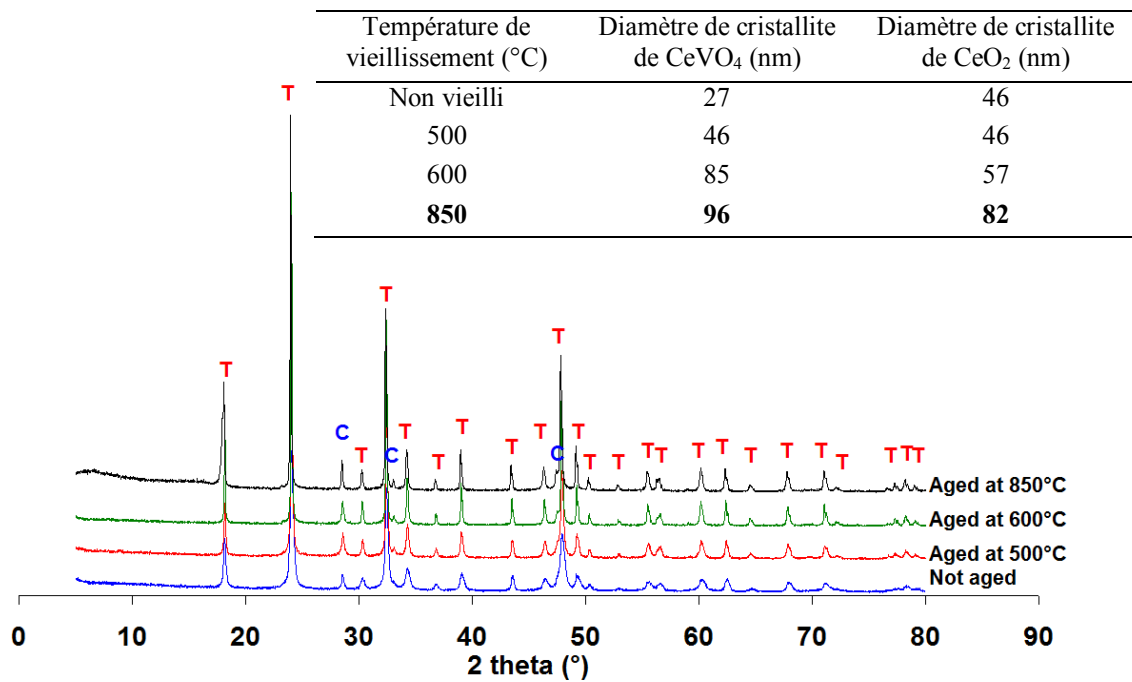


Figure 83: Influence du vieillissement sous air + 10% H₂O sur la structure cristallographique de 3,3-CeV.

Le diffractogramme enregistré après vieillissement à 850°C présente les mêmes réflexions identifiées sur les autres échantillons vieillis montrant majoritairement la structure quadratique de CeVO₄ et une phase minoritaire associée à la structure cubique de la cérine. Les tailles de cristallites calculées pour chaque phase montrent une croissance supplémentaire des cristallites CeVO₄ mais surtout des cristallites CeO₂ qui jusqu'à présent présentaient une bonne résistance au frittage pour des températures de vieillissement plus faibles, par exemple à 600°C. C'est la seule observation qui différencie ce solide vieilli à 850°C aux autres, vieillis à des températures plus faibles (500°C et 600°C). L'information essentielle est sans doute qu'on conserve la structure CeVO₄ en évitant la ségrégation massique de V₂O₅ à 850°C.

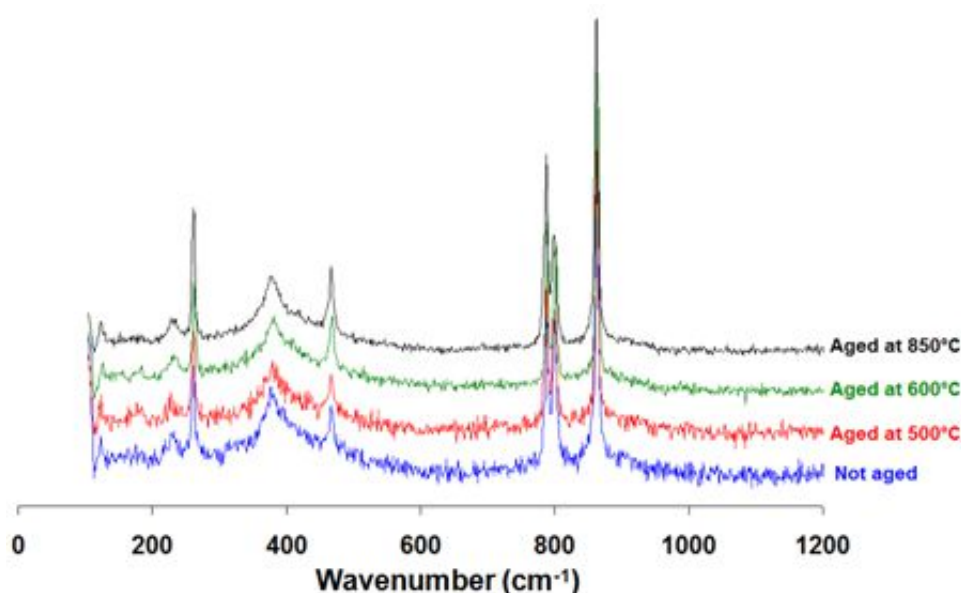


Figure 84: Spectres Raman de CeVO_4 vieillis ex-situ à différentes températures (3,3-CeV).

La Figure 84 compare le spectre Raman enregistré sur 3,3-CeV vieilli à 850°C avec ceux précédemment enregistrés sur les catalyseurs vieillis à plus faible température. On constate une superposition des raies Raman. L'empreinte spectrale de CeVO_4 prédomine tout comme dans les autres échantillons. La proximité de la raie principale de CeO_2 (F2g mode à 464 cm^{-1}) (20) et de la raie de déformation Eg+B2g de VO_4^{3-} à 456 cm^{-1} (21) (correspondant à CeVO_4) empêche l'identification formelle de la phase cérique. Toutefois, l'examen des rapports d'intensité plaide toujours en faveur d'une phase CeVO_4 ne soulignant pas de phénomènes de ségrégation de phases accélérés sous l'effet de la température. La raie d'élongation V-O caractéristique de V_2O_5 situé à 998 cm^{-1} n'est pas visible sur les spectres Raman (22). Aucun décalage du nombre d'onde n'est détecté, la longueur des liaisons V-O et Ce-O dans la matrice de CeVO_4 est donc peu modifiée après vieillissement à 850°C . L'ensemble de ces observations conforte l'idée d'une bonne stabilité structurale de la phase CeVO_4 .

Les images MEB enregistrées sur CeVO_4 avant et après vieillissement à 850°C montrent des évolutions morphologiques significatives par rapport au catalyseur non vieilli (Cf. Figure 85 A et D). On constate une forte agglomération avec l'observation de grains ne présentant de formes spécifiques. Une hétérogénéité en taille est discernable avec des tailles de grains variant entre 0,1 et 0,8 micron. Rappelons que de telles évolutions n'ont pas été mises en évidence après vieillissement à 500°C et 600°C (Cf. Figure 85 C et D).

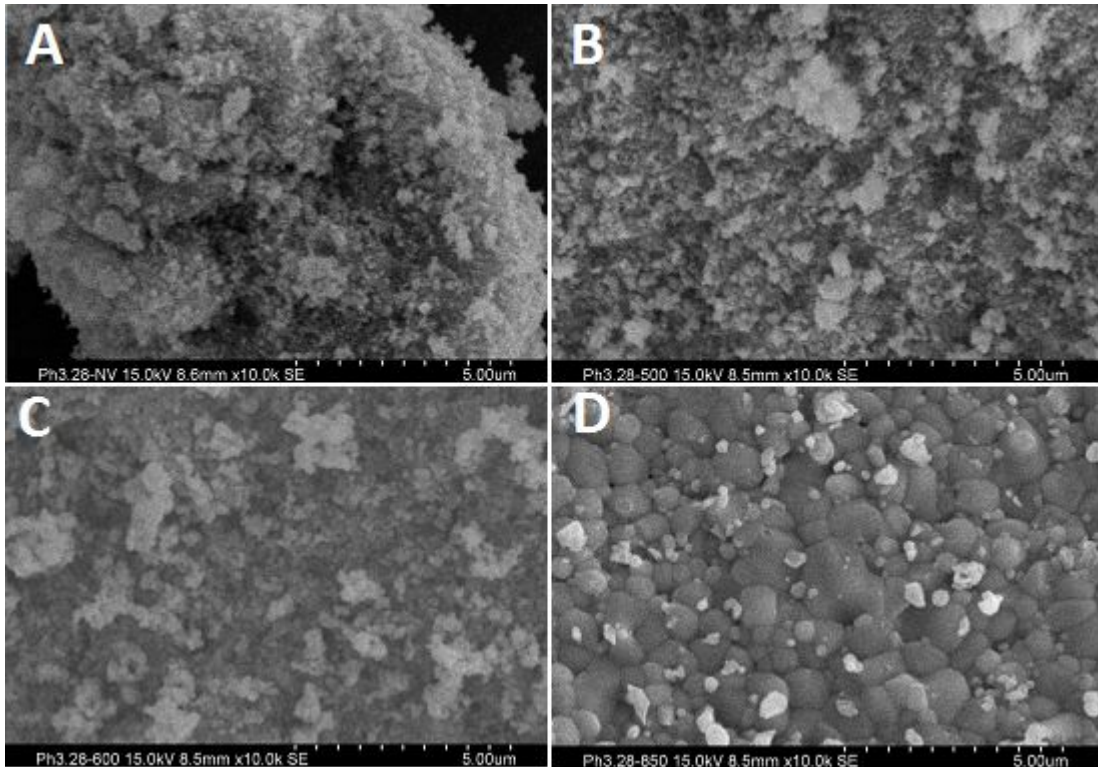


Figure 85 : Cliché de MEB d'une particule de CeVO_4 non vieilli (A) ; vieilli à 500°C (B) ; 600°C (C) et 850°C (D).

L'analyse EDS sur CeVO_4 vieilli à 850°C a été entreprise afin de vérifier l'existence d'une hétérogénéité de composition en fonction de la taille des grains. On observe également des différences de contraste sur la Figure 13 qui n'avaient pas été jusqu'à présent observées. Il s'agissait également de vérifier si cela correspondait à des variations de compositions en cérium et vanadium.

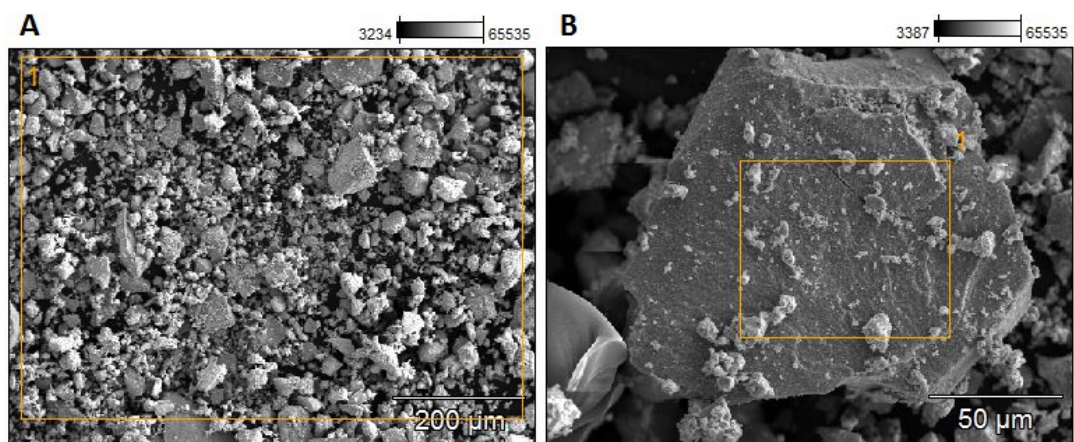


Figure 86: Analyse EDS générale (A) et d'une particule (B) du solide CeVO_4 vieilli à 850°C .

La Figure 86 comporte deux photos enregistrées sur CeVO_4 vieilli à 850°C montrant différentes zones spatiales analysées. Pour chaque zone, les compositions en cérium et vanadium sont reportées dans le Tableau 18. La focalisation de la photo A correspond à une vue d'ensemble du catalyseur tandis que la photo B correspond à une particule.

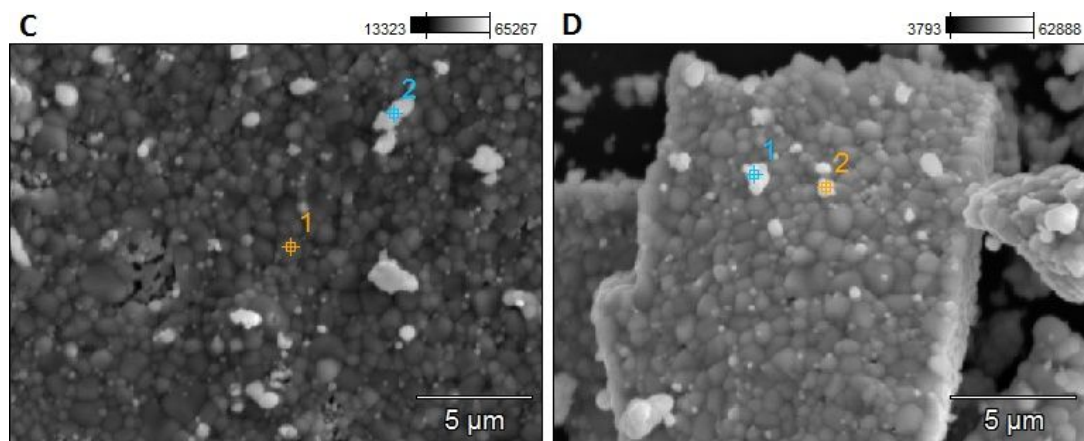


Figure 87: Analyse EDS d'une particule noir (C1), de particules blanches (C2, D1 et D2) du solide CeVO_4 vieilli à 850°C .

La Figure 87 est composée de deux photos. La photo C correspond à un zoom sur une particule. Cette photo comporte 2 positions (1 et 2) correspondant à une zone de focalisation pour l'analyse EDS, la première sur une zone aléatoire (noire), la seconde sur une particule blanche. Le cliché D présente également deux positions pointant chacune sur une particule blanche afin de vérifier si l'analyse EDS de ces zones aboutit à des compositions différentes.

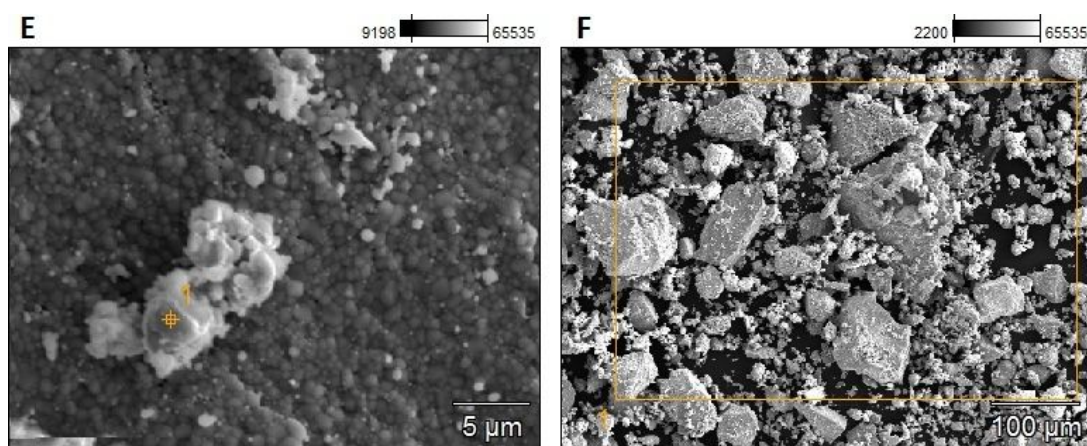


Figure 88: Analyse EDS d'une particule blanche (E) et globale (F) du solide CeVO_4 vieilli à 850°C .

La Figure 88 est composée de deux clichés. Le cliché E est une focalisation sur une particule avec un curseur ciblant précisément une particule blanche dispersée à sa surface. La photo F est une vue d'ensemble du solide CeVO_4 vieilli à 850°C afin d'avoir une quantification globale par analyse EDS.

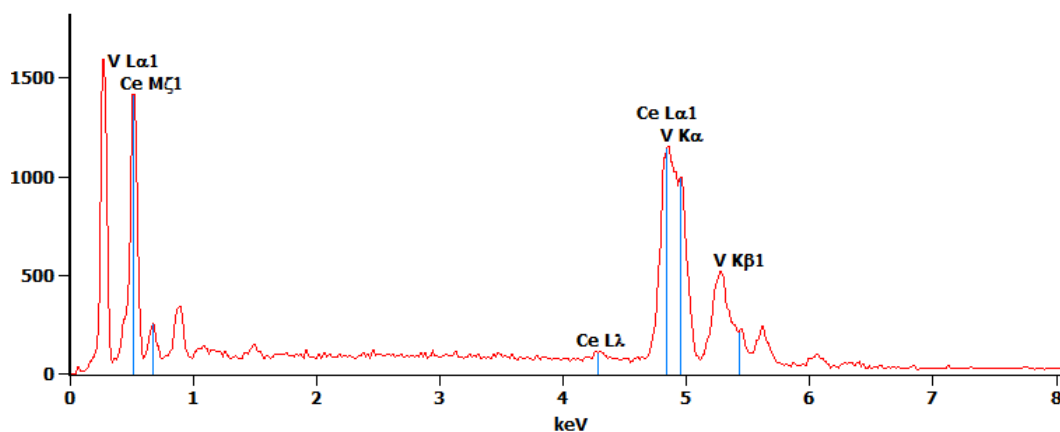


Figure 89: Spectre EDS correspondant au cliché F (solide CeVO_4 vieilli à 850°C).

La Figure 89 représente le spectre EDS correspondant au cliché F. Ce spectre présente la signature de V et Ce. La hauteur des bandes Ce-L et V-K permettent, en connaissant le coefficient de réponse, de calculer les concentrations relatives de ces éléments.

Tableau 18: Composition de CeVO_4 vieilli à 850°C obtenue par détection EDS selon les zones de focalisation.

Numéro du cliché	description	% atomique en Ce par EDS	% atomique en V par EDS
A	Vue d'ensemble	50,3	49,7
B	Particule	51,5	48,5
C1	Particule noire	49,8	50,2
C2	Particule blanche	61,7	38,3
D1	Particule blanche	55,9	44,1
D2	Particule blanche	50,8	49,2
E	Particule blanche	49,1	50,9
F	Vue d'ensemble	50,3	49,7

L'analyse EDS selon la zone spectrale focalisée met en évidence un rapport atomique Ce/V proche de 1 pour le solide dans sa globalité et au niveau des particules noires (Tableau 18). Les particules blanches (présentent sur les particules noires plus imposantes) pourraient, d'après les analyses EDS correspondre à un mélange de cérine et d'orthovanadate de cérium. En effet, la concentration en cérium varie de 49 à 62% selon la particule blanche analysée, ces blocs sont donc constitués de $CeVO_4$ en excès et d'une proportion variable en CeO_2 .

Tableau 19: Composition globale de $CeVO_4$ vieilli à différentes températures obtenue par détection EDS.

Température de vieillissement (°C)	% atomique en Ce par EDS	% atomique en V par EDS
Non vieilli	50,7	49,3
500	49,2	50,8
600	50,1	49,9
850	50,3	49,7

La composition globale de $CeVO_4$ n'évolue pas avec le vieillissement hydrothermal (Tableau 19). Le pourcentage atomique en Ce et V reste égal, conforme à celui théorique (introduit lors de la synthèse).

IV.3.1.2. Réductibilité après vieillissement à 850°C

La Figure 90 montre les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température au cours d'études H_2 -TPR sur $CeVO_4$. Le thermogramme enregistré sur l'échantillon vieilli à 850°C présente un pic principal déplacé vers les hautes températures (845°C). L'estimation du rapport atomique H/V proche de 2 permet d'associer cette consommation d'hydrogène à la réduction massique de V^{5+} en V^{3+} ou encore à la conversion de la phase $CeVO_4$ en $CeVO_3$ (23). Le déplacement de ce pic à haute température par rapport aux autres échantillons souligne une réductibilité plus faible qui peut être associée à une croissance cristalline accentuée lors du vieillissement à 850°C. Toutefois, si une bonne corrélation entre le déplacement du pic de réduction et la taille des cristallites $CeVO_4$ est observée pour des températures de vieillissement en deçà de 600°C (Figure 91), on observe un comportement singulier pour le solide vieilli à 850°C qui laisse supposer que l'organisation structurale de ce solide pourrait influencer sa réductibilité. Notons également une réductibilité plus faible comparée à celle d'un solide préparé par voie solide-solide (obtenu à 850°C/ 12h sous air sec) (24).

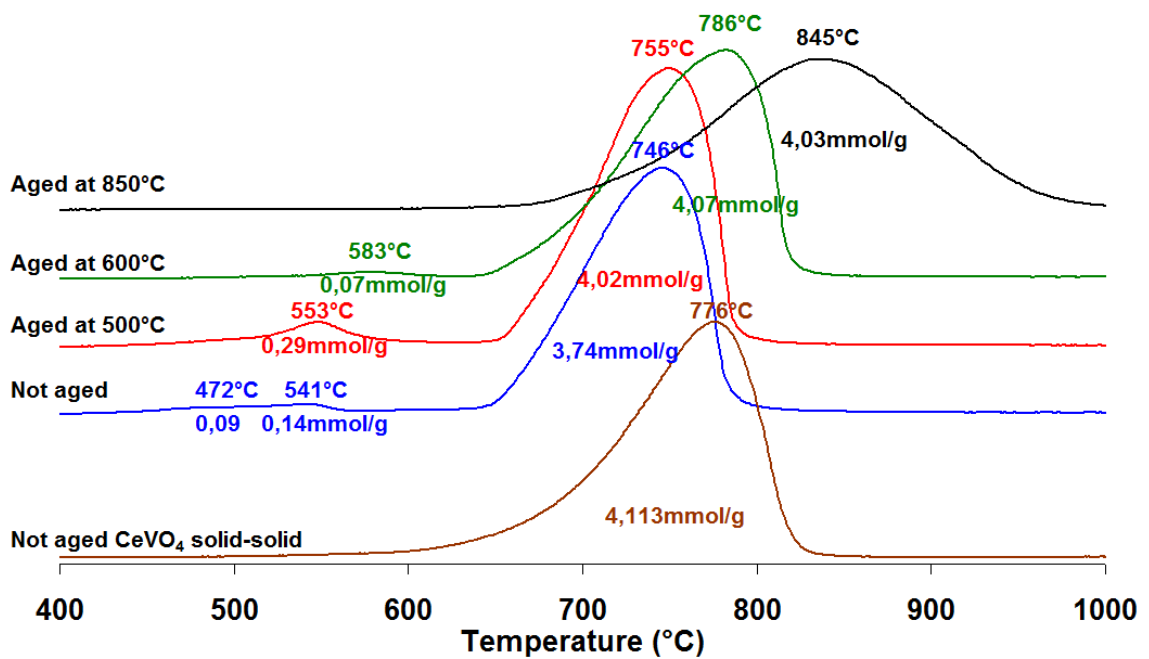


Figure 90: Influence du vieillissement hydrothermal sur la réductibilité de CeVO₄.

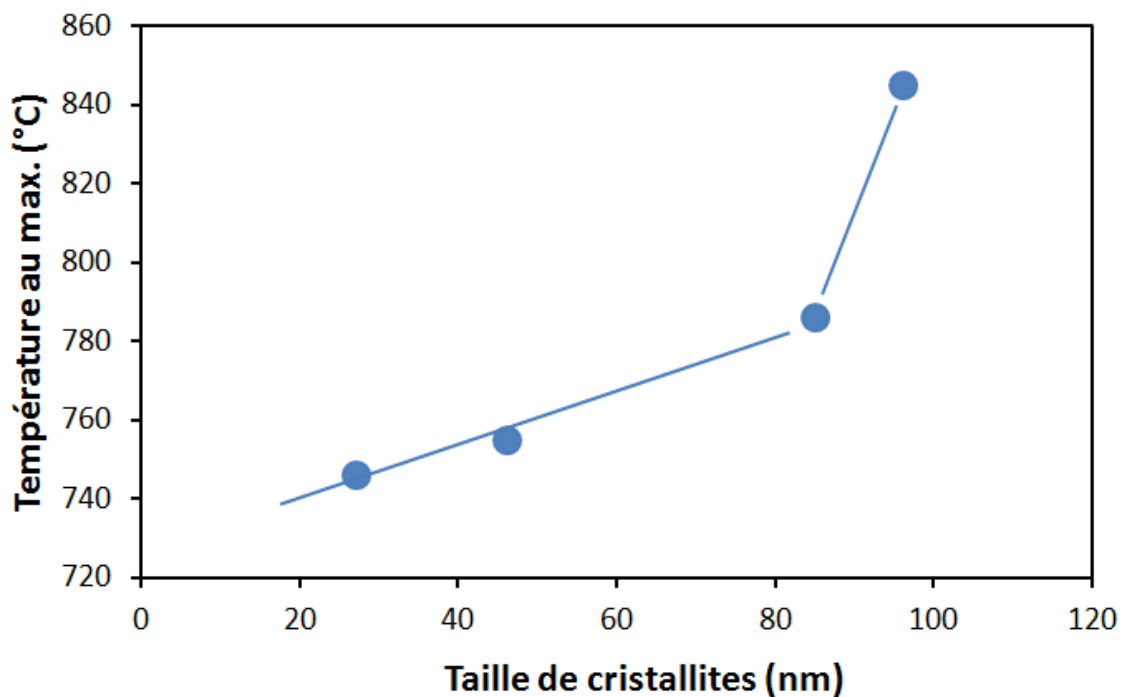


Figure 91 : corrélation entre la température de réduction du CeVO₄ massique et la taille de cristallite de cette entité.

L'examen des thermogrammes montre également une faible consommation d'hydrogène à basse température ($T < 600^{\circ}\text{C}$). Elle apparaît distinctement lors de la réduction de CeVO₄ vieilli à 500°C puis s'estompe sur le solide vieilli à 600°C pour complètement

disparaître après vieillissement à 850°C. Cette consommation d'hydrogène a été discutée dans les chapitres précédents et attribuée à la réduction d'espèces VO_x en surface (23). On constate également un déplacement vers les plus hautes températures lorsque la température de vieillissement augmente qui pourrait être représentatif de différents états d'agglomération des espèces VO_x. L'absence d'observation de ce processus de réduction sur CeVO₄ vieilli à 850°C pourrait être associé à la conjonction de plusieurs facteurs, d'une part la faible surface spécifique (< 1m²/g) et dans le cas d'une éventuelle agglomération d'espèces vanadium monomériques bien dispersées jusqu'à l'obtention de gros clusters V₂O₅ en faible interaction occasionnant une perte d'élément actif par volatilisation à haute température. Notons les mêmes observations dans le cas de solide CeVO₄ synthétisé par voie solide-solide à 850°C (24).

IV.3.2.Caractérisations de surface

IV.3.2.1.Physisorption d'azote à -196°C

Les valeurs des surfaces spécifiques S_{exp}, mesurées à partir de l'analyse BET, et théoriques S_{th}, calculées à partir du diamètre de cristallite CeVO₄ extraites de l'analyse DRX, sont comparées dans le Tableau 20. On constate une divergence après vieillissement. Cette tendance s'accroît lorsque la température de vieillissement croît avec un rapport S_{th}/S_{exp} proche de 30 sur CeVO₄ vieilli à 850°C. Cette divergence s'explique par une perte de surface spécifique supplémentaire due au frittage de la phase CeO₂ observé par DRX à cette température qui n'est pas pris en compte dans le calcul théorique de la surface spécifique mais également une accélération du frittage de CeVO₄ (visible en MEB).

Tableau 20. Influence du vieillissement hydrothermal sur la surface spécifique.

Température de vieillissement (°C)	Surface BET expérimentale S _{exp} (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique théorique S _{th} (m ² .g ⁻¹) ^a
CeVO ₄ solide-solide	0,1	
Non vieilli	46,0	47,3
500	17,7	27,5
600	5,8	14,9
850	0,5	13,2

^a S_{th} surface spécifique calculée à partir de taille de cristallites, cristallites supposées de forme cubique $S_{th} = 6/\rho D_p$ ($\rho_{\text{CeVO}_4} = 4,79 \text{ g.cm}^3$).

Dans ce tableau, la surface spécifique du solide CeVO_4 synthétisé par voie solide-solide à $T = 850^\circ\text{C}$ est également reportée (24).

IV.3.2.2. Analyse de surface par XPS

Les spectres XPS du niveau de cœur Ce 3d enregistré sur le solide CeVO_4 vieilli à 850°C présentent peu d'évolutions par rapport aux autres spectres obtenus sur les échantillons vieillis à 500°C et 600°C (Cf. Figure 92). L'allure du photopic Ce 3d témoigne la prédominance du cérium stabilisé à un degré d'oxydation +III. Conformément aux résultats précédents, la contribution à 917 eV caractérise la présence minoritaire de Ce^{4+} pouvant être associée à une phase CeO_2 détectée par diffraction des rayons X.

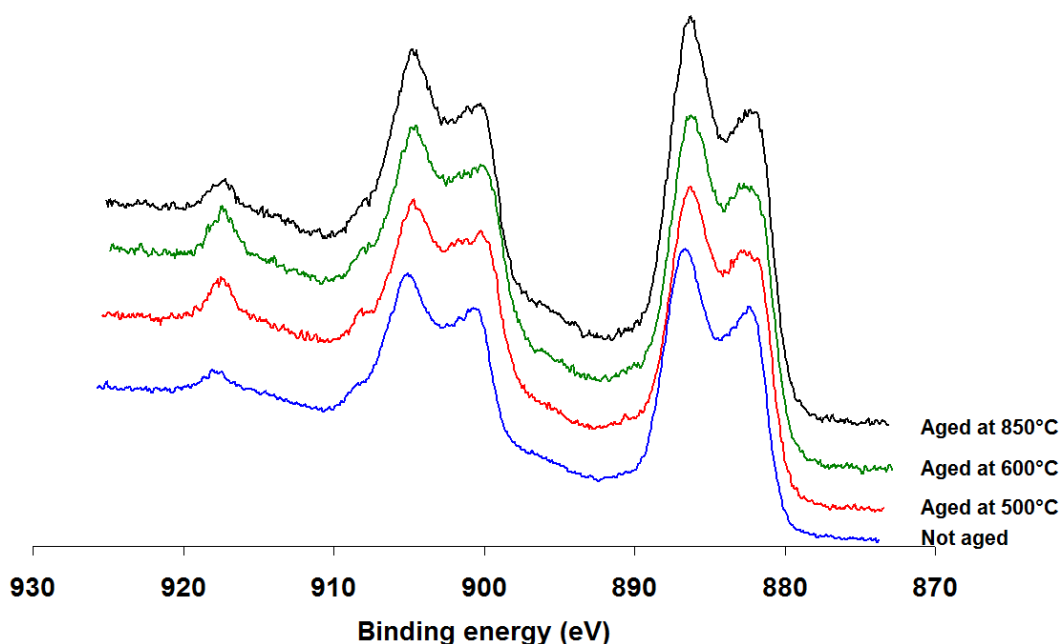


Figure 92: spectres XPS de Ce 3d enregistrés sur le catalyseur CeVO_4 .

La Figure 93 montre les photopics V 2p et O 1s pour les solides CeVO_4 vieillis et non vieilli. On constate les mêmes caractéristiques spectrales quelle que soit la température de vieillissement. Les énergies de liaison pour le niveau V 2p_{3/2} reste inchangées à $517,6 \text{ eV}$ caractérisant un degré d'oxydation +5 pour le vanadium. Comme précédemment observé, cette information ne permet pas de conclure quant à l'environnement chimique du vanadium

même si on peut supposer en surface la présence majoritaire de V^{5+} dans un environnement $CeVO_4$ plutôt que V_2O_5 , en particulier après vieillissement à $850^\circ C$.

Concernant le photopic O1s, l'épaule située aux valeurs d'énergie de liaison élevées associé à la présence d'espèce oxygène de surface O_α est toujours perceptible. Rappelons que cette contribution reflète la densité de lacunes anioniques en surface du solide et qu'elle peut être perturbée soit par la présence de groupement vanadyle soit par une augmentation de la concentration de vanadium en surface (8). Contrairement à Huang et coll. nous n'observons pas d'augmentation du rapport O_α/O_β parallèlement à une augmentation du rapport V/Ce.

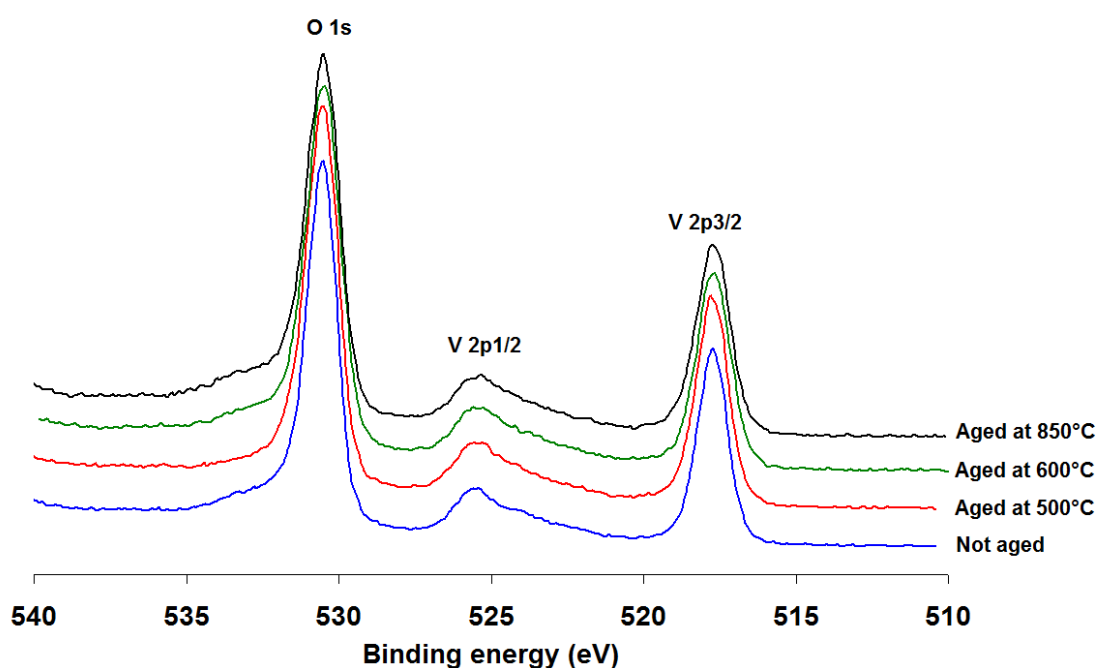


Figure 93: spectres XPS de V 2p et O 1s enregistrés sur le catalyseur $CeVO_4$.

Tableau 21: Energie de liaison de Ce 3d, V 2p pour $CeVO_4$ vieilli à différentes températures.

Température de vieillissement ($^\circ C$)	Ce 3d	V 2p
Non vieilli	883,7	517,6
500	883,3	517,6
600	883,5	517,7
850	883,5	517,7

Tableau 22: Composition de surface pour $CeVO_4$ vieilli à différentes températures.

Vieillessement	Ce/O	V/O	V/Ce	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	O _α /O _β
Non vieilli	0,31	0,24	0,78	0,12	0,34
500°C	0,27	0,27	1,03	0,22	0,27
600°C	0,26	0,25	0,94	0,23	0,27
850°C	0,29	0,24	0,82	0,12	0,33

Le Tableau 22 condense les informations en lien avec les concentrations relatives des éléments V et Ce pour les solides CeVO₄ vieillis à différentes températures. Les rapports atomiques Ce/O et V/O varient faiblement avec des fluctuations comprises dans l'intervalle d'erreur. Notons néanmoins des amplitudes de variation plus importantes sur le rapport Ce/O. Les rapports atomiques V/Ce restent proches de 1 et les variations observées semblent plutôt influencées par le rapport Ce/O. Il est intéressant de noter les variations contradictoires observées sur le rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺ (ou CeO₂/CeVO₄) qui diminue significativement après vieillissement à 850°C et le rapport atomique V/Ce qui souligne un enrichissement en surface de Ce. En fait, l'épaisseur analysée par XPS est de l'ordre de 5-10 nm selon l'élément analysé, l'intensité relative des photopics caractéristiques de Ce et V devrait donc diminuer si l'élément de surface analysé décroît. Le rapport atomique V/Ce devrait donc augmenter sur l'échantillon vieilli à 850°C si on considère une perte de surface spécifique liée au frittage préférentiel des cristallites CeO₂ ce qui n'est pas le cas la tendance inverse étant observée. En revanche, on constate des évolutions cohérentes sur le rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺ considérant les évolutions relatives des surface des cristallites CeO₂ et CeVO₄. Cette divergence pourrait s'expliquer si on admet une perte d'une partie du vanadium en surface par volatilisation dans les conditions de vieillissement à 850°C. Cette hypothèse permettrait d'expliquer une valeur anormalement faible du rapport V/Ce.

Dans la dernière colonne de ce tableau sont reportées les valeurs calculées du rapport atomique O_α/O_β. On décèle après vieillissement à 850°C une augmentation de ce rapport qui correspond à un enrichissement en surface de Ce³⁺. Notons toutefois, que cette croissance témoignant d'une augmentation en surface de défaut n'est pas corrélée à la réductibilité du solide.

Tableau 23: Composition de surface (par XPS) et massique (par FX) de CeVO₄ selon le vieillissement.

Vieillessement (°C)	V/Ce massique	V/Ce XPS	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ massique ^a	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ par XPS
Non vieilli	0,94	0,78	0,06	0,12
500°C		1,03		0,22
600°C		0,94		0,23
850°C	0,94	0,82	0,07	0,12

^a calculé à partir de $\%Ce^{4+} = \frac{\%Ce - \%V}{\%Ce} * 100$ [70]

Le Tableau 23 confronte les concentrations relatives en Ce et V de surface par analyse XPS et massiques obtenue par spectrométrie de fluorescence X.

Les valeurs des rapports V/Ce massique et surfacique sont proches pour les solides étudiés, la différence reste inférieure à 10%, ce qui est acceptable compte tenu de l'incertitude sur les valeurs extraites de l'analyse semi-quantitative par XPS (environ 10%) et du fait que ces résultats proviennent de 2 techniques différentes. Le rapport atomique Ce^{4+}/Ce^{3+} montre un enrichissement de surface en CeO_2 , le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} obtenu par analyse XPS est ainsi deux fois supérieur à celui massique pour le solide non vieilli et vieilli à 850°C et plus de 4 fois si le solide a subi un vieillissement à 500 ou 600°C. Même si l'augmentation du CeO_2 en surface après vieillissement à 500 ou 600°C est peut-être simplement causé par l'augmentation de la taille des cristallites de $CeVO_4$ mais pas de CeO_2 (limite de détection en analyse XPS de l'ordre de 5-10 nm en épaisseur), l'enrichissement en surface du solide non vieilli est due à une plus grande présence de cérine en surface comparativement à la masse, le diamètre des cristallites CeO_2 étant presque deux fois supérieur par comparaison à $CeVO_4$.

IV.3.2.3. Acidité de surface du $CeVO_4$ vieilli à 850°C

Après un vieillissement hydrothermal à 850°C, les propriétés acides du solide sont fortement diminuées (Figure 94), son acidité est même indétectable dès 150°C (Figure 95). La formulation catalytique perd quasi-complètement ses propriétés d'adsorption de l'ammoniac en raison de la perte de surface spécifique (Figure 100).

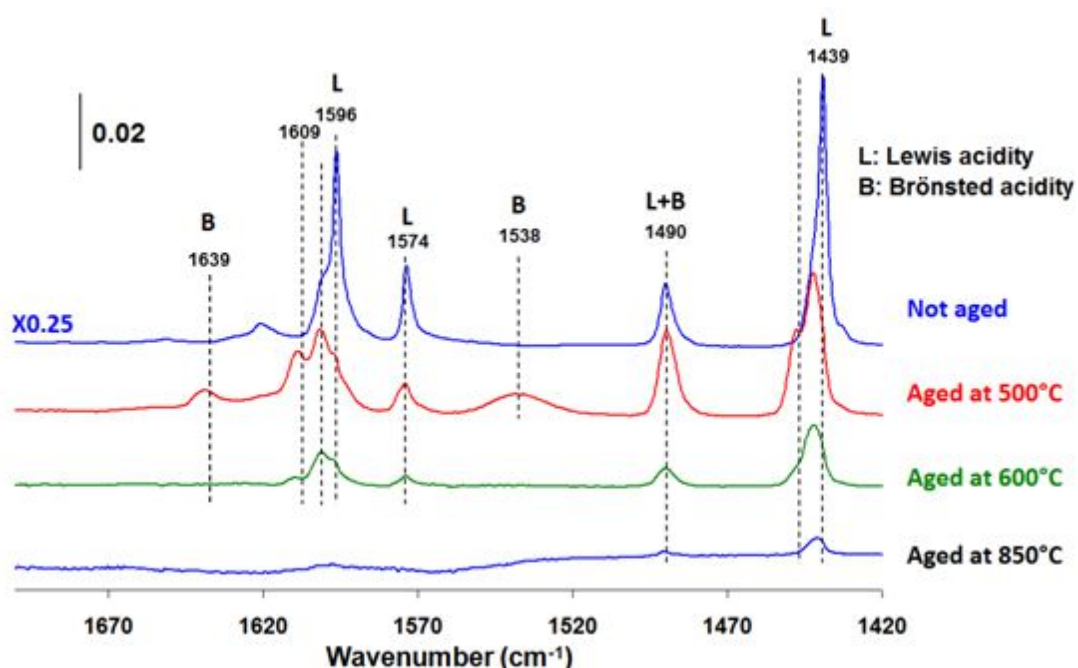


Figure 94 : Adsorption de la pyridine (après désorption à température ambiante) sur 3,3-CeV non vieilli, vieilli à 500°C, 600°C et 850°C.

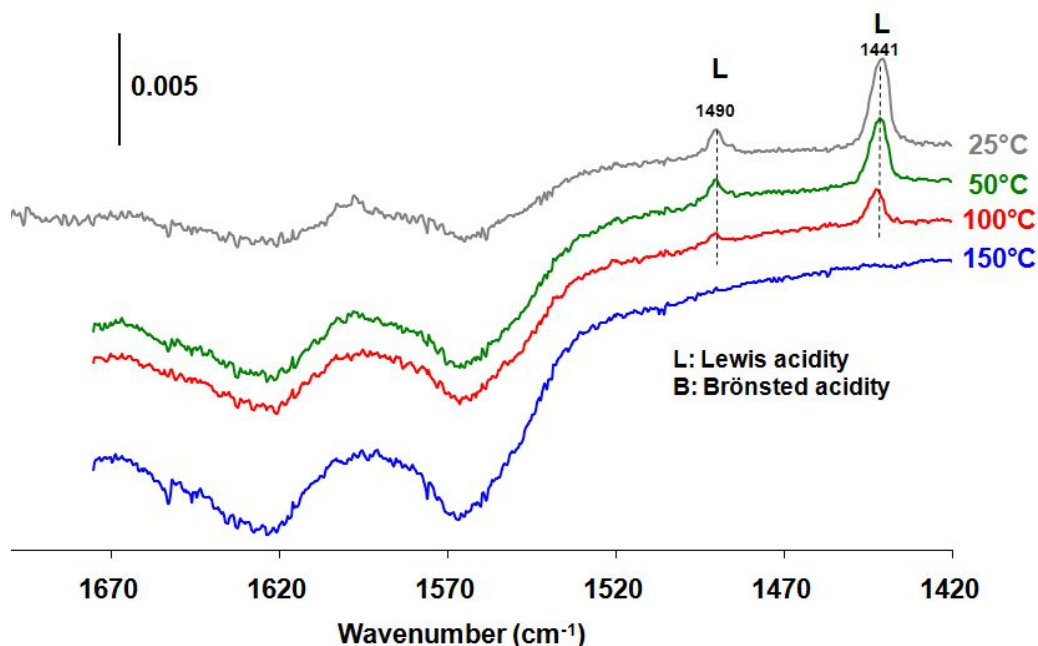


Figure 95 : Adsorption de la pyridine sur 3,3-CeV vieilli à 850°C (après désorption à température ambiante/ 50°C/ 100°C/150°C/200°C) .

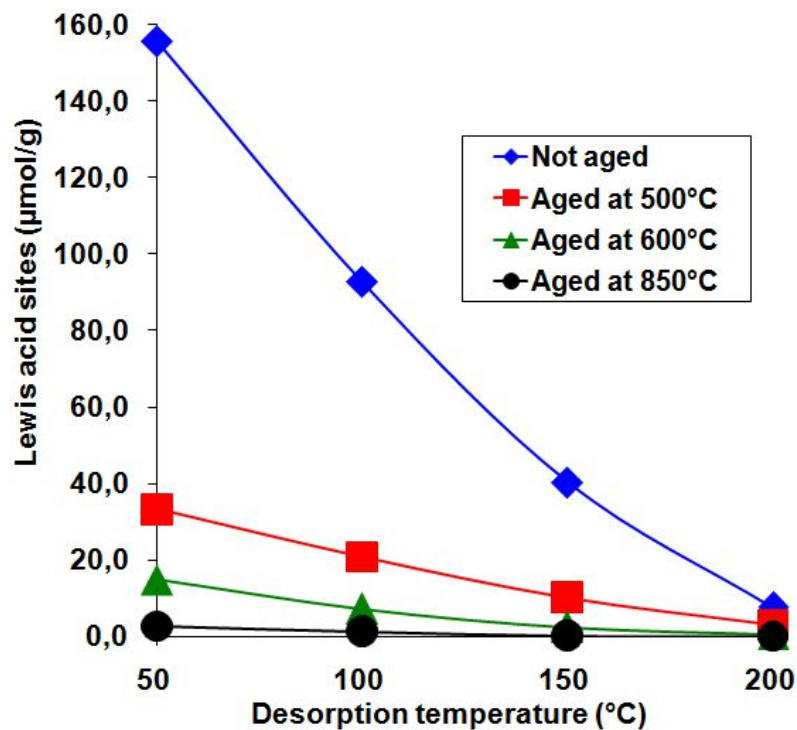


Figure 96 : Acidité de Lewis de CeVO₄ vieilli à différentes températures en fonction de la température de désorption.

La Figure 96 présente la quantité de sites acides de Lewis résiduelle sur CeVO_4 vieilli à différentes température de désorption. Comme précédemment discuté, le solide non vieilli possède la plus grande capacité à adsorber la pyridine. On observe la même relation de proportionnalité entre les quantités de pyridine adsorbée résiduelles enregistrées aux différentes températures de désorption sur les solides 3,3-CeV non vieilli et vieillis. Pour illustration, quatre fois plus de pyridine adsorbée sur CeVO_4 non vieilli est observée par rapport au catalyseur vieilli 500°C . Cette relation de proportionnalité suggère que le vieillissement affecte principalement la densité de sites acides, essentiellement de Lewis, plutôt que leur force d'acidité. Un vieillissement du solide à 850°C provoque la disparition de toute acidité, même pour une température de désorption de 50°C .

IV.3.3. Performances catalytiques de CeVO_4 vieilli à 850°C

Les propriétés catalytiques ont été étudiées selon le même protocole décrit précédemment en programmation de température. L'activité catalytique en conversion des NO_x est mesurée dans les conditions fast- standard- et NO_2 -SCR correspondant à différents rapports NO/NO_x équivalents à 0,5, 1 et 0,3 respectivement. Les profils de conversions obtenus dans ces conditions opératoires sont reportés sur les Figure 97 ; Figure 98 et Figure 99. Notons que les performances du catalyseur vieilli à 850°C ont été uniquement évaluées en conditions fast-SCR.

La tendance montre une activité supérieure des solide CeVO_4 vieillis en condition fast-SCR notamment à basse température conformément à ce qui a été discuté précédemment. La réoxydation plus rapide de la fonction SCR par NO_2 permet d'expliquer de façon satisfaisante le gain d'activité observé par rapport aux conditions standard- et NO_2 -SCR. Toutefois on peut constater que l'activité résiduelle en conversion des NO_x sur CeVO_4 vieilli à 850°C est largement inférieure à celles mesurées sur les solides vieillis à plus faible température. Il est intéressant de noter que CeVO_4 préparé par voie solide-solide, bien que moins actif à basse température, convertit les NO_x à partir de 250°C en dépit d'une surface spécifique négligeable. Par conséquent, contrairement aux précédentes observations concernant l'activité des solides CeVO_4 non vieilli et vieilli à 500°C à basse température, la surface spécifique n'est plus l'élément déterminant pour expliquer l'activité de CeVO_4 en particulier dans le cas des solides préparés par voie solide-solide et vieillis à haute température qui présentent une surface spécifique négligeable.

Le comportement catalytique du solide vieilli à 850°C se singularise également à haute température où on constate une augmentation de la conversion des NO_x en N₂ au-delà de 500°C. CeVO₄ préparé par voie solide-solide présente également le même comportement avec une stabilisation et une augmentation de la conversion de NO en N₂ intervenant à plus faible température. Ces tendances ont déjà été décrites au chapitre 1. Ce gain de conversion n'est pas à relier à une augmentation d'activité en SCR mais plutôt à l'oxydation préférentielle de l'ammoniac en diazote. Ce changement de sélectivité traduit sans doute des propriétés de surface spécifiques modifiées lorsqu'on vieilli le catalyseur à 850°C qui ne sont pas uniquement dues à une simple diminution du nombre de sites actifs en surface. Il est probable qu'on affecte conjointement leurs propriétés intrinsèques dans le cas d'un vieillissement à haute température. Au final, on constate que les solides CeVO₄ sont beaucoup plus sensibles à la désactivation que les catalyseurs industriels de référence.

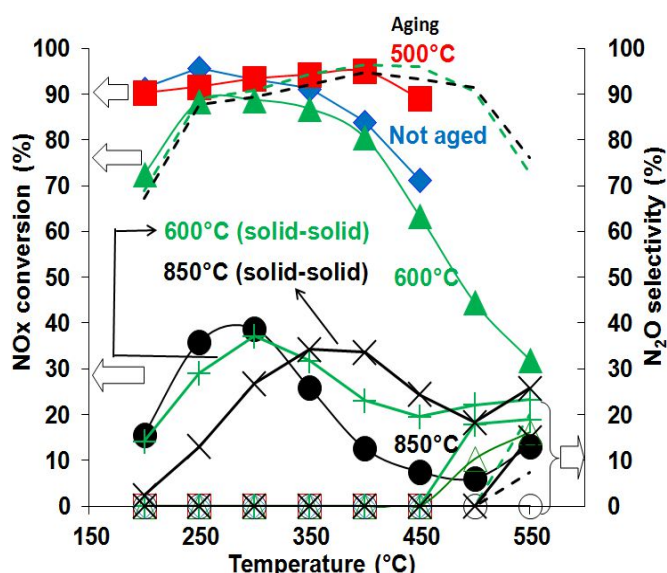


Figure 97 : Activité catalytique en conditions fast-SCR du solide CeVO₄ non vieilli, vieilli à 500/ 600/ 850°C (les courbes en pointillés représentent la référence "oxydes mixtes").

La Figure 97 représente l'effet du vieillissement sur l'activité catalytique de CeVO₄ en condition fast-SCR.

Les mesures d'activité catalytique en conversion des NO_x reportés sur les Figure 98 et Figure 99 ne concernent pas les solides vieillis à 850°C. On constate néanmoins un effet négatif important d'un vieillissement à 600°C. Il est probable que cet effet pourrait être beaucoup plus accentué après un vieillissement à 850°C comme nous avons pu le remarquer en conditions fast-SCR. Dans tous les cas de figure le catalyseur de référence à base d'oxydes mixtes conservent une activité catalytique supérieure. Les tendances soulignées précédemment demeurent avec une activité plus faible aux basses températures

en condition standard-SCR et une activité intermédiaire en conversion des NO_x en N₂ en conditions NO₂-SCR. Soulignons également une formation minoritaire de N₂O qui, par contre n'intervient pas en condition standard-SCR.

Bien que nettement moins actif, CeVO₄ préparé par voie solide-solide développe une activité intrinsèque supérieure à celle observée sur les solides préparés par voie hydrothermal non vieilli et vieilli à une température égale ou inférieure à 600°C. Cette observation rejoint la discussion précédente sur le fait que l'activité globale va dépendre de la densité de sites acide et redox et de leur stabilité à haute température.

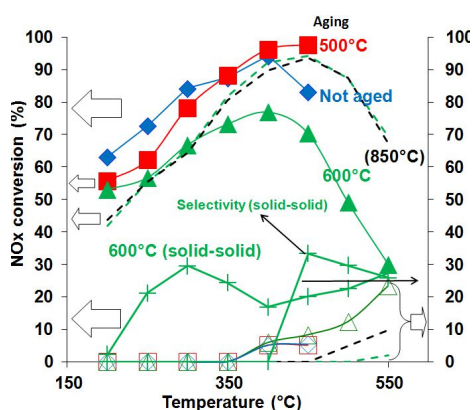


Figure 98 : Activité catalytique en condition NO₂-SCR du solide CeVO₄ non vieilli, vieilli à 500/ 600°C (les courbes en pointillés représentent la référence "oxydes mixtes").

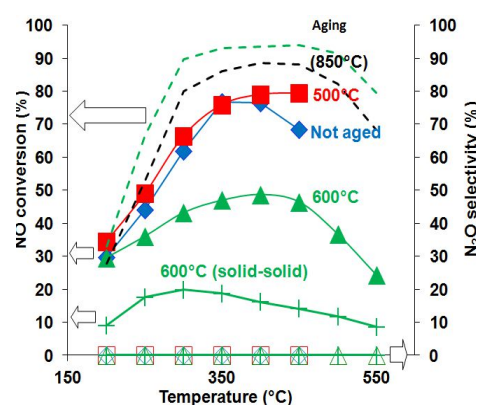


Figure 99 : Activité catalytique en condition standard-SCR du solide CeVO₄ non vieilli, vieilli à 500/ 600°C (les courbes en pointillés représentent la référence "oxydes mixtes").

IV.3.4. Corrélations entre propriétés physicochimiques et catalytiques

Ce second chapitre était consacré à l'étude de l'influence du vieillissement du solide CeVO₄ préparé par voie hydrothermale (pH = 3,3) à 850°C. Ses propriétés physicochimiques et catalytiques ont toutefois été mises en regard de celles précédemment discutées au chapitre 1 sur 3,3-CeV vieilli à 600°C. Précédemment, nous avons observé sur les solides vieillis la coexistence des phases CeVO₄ et CeO₂ la première étant plus sensible au frittage que la seconde, la croissance des grains s'accompagnant d'une diminution de la réductibilité du solide. Les observations précédentes ont également révélé une ségrégation en surface du vanadium, notamment après vieillissement à 500°C décelée par analyse XPS.

Il s'agissait dans ce chapitre d'examiner les répercussions sur les performances catalytiques d'un vieillissement mené dans des conditions de température nettement plus sévères à 850°C sous atmosphère humide sous air en présence de 10% de vapeur d'eau. Les caractérisations structurales par DRX et morphologiques par microscopie montrent clairement un frittage accentué qui affecte cette fois-ci la phase CeO₂. La phase CeVO₄ reste stable sous l'effet de la température avec une perte de surface limitée et l'absence notable d'une ségrégation de phase V₂O₅ consécutivement à une dégradation des propriétés structurales de la phase CeVO₄. Ceci est également en accord avec l'analyse EDS qui ne révèle pas d'hétérogénéités de composition significatives. En revanche, la surface spécifique résultante du solide vieilli à 850°C est extrêmement faible comparée au solide initial (0,5 contre 46 m²/g). En dépit de cette perte de surface spécifique, le solide conserve une activité significative à basse température en conditions *fast*-SCR (15% de conversion de NO à 200°C contre 90% pour le solide non vieilli). Sur la base de cette comparaison, on peut donc conclure que la surface spécifique, i.e. la densité de sites actifs, n'est pas le seul facteur à considérer dans la définition des propriétés catalytiques du solide à basse température. Pour aller un peu plus loin dans l'interprétation des changements d'activité observés, nous avons comparé la surface spécifique avec la quantité de pyridine adsorbée à 150°C représentative de la quantité de sites de Lewis résiduelle après vieillissement à différentes températures (Figure 100). On observe une bonne corrélation.

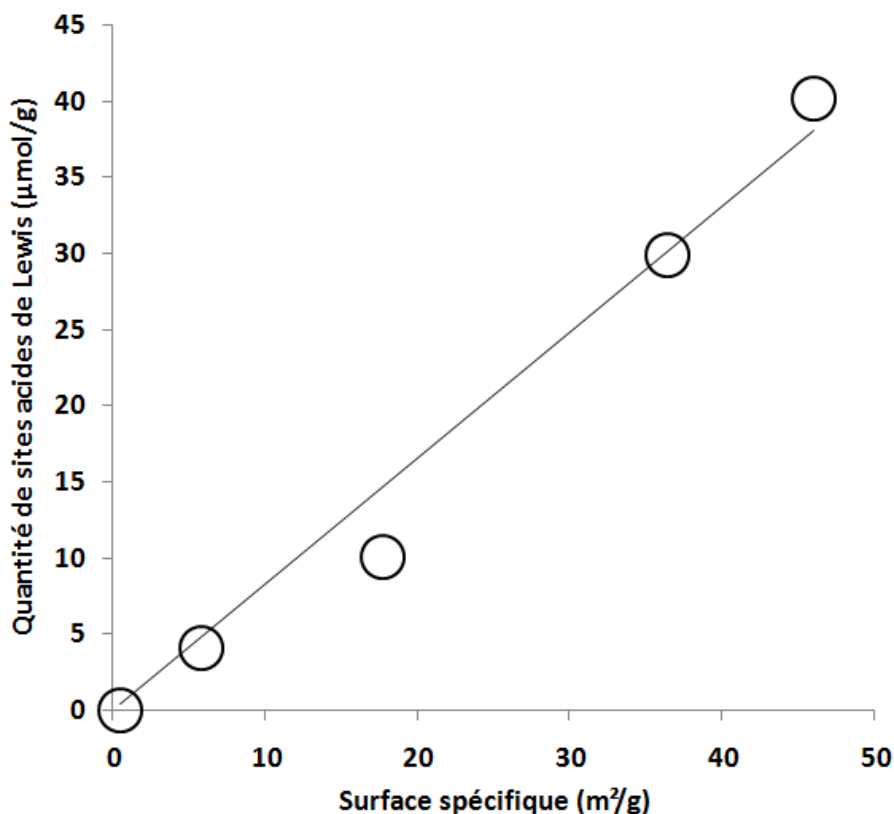


Figure 100 : Comparaison de la quantité de pyridine adsorbée (µmol/g) à 150°C et de la surface spécifique mesurées sur CeVO₄ vieilli à différentes températures.

L'examen des courbes de conversion des NO_x en fonction de la température, enregistrées sur 3,3-CeV vieilli à 850°C, a permis de déceler un changement de sélectivité à haute température qui n'avait pas été observé auparavant sur les solides vieilli à 500 et 600°C. L'augmentation de la conversion de NO en N_2 observée au-delà de 400°C peut s'expliquer par une oxydation préférentielle de l'ammoniac par l'oxygène en N_2 plutôt qu'une oxydation par NO. Ce changement de sélectivité peut être consécutif aux modifications des propriétés de surface du solide et de ses propriétés redox. Cette explication pourrait d'ailleurs prévaloir à basse température si les reconstructions de surface occasionnées dans ces conditions de température pouvaient accélérer l'oxydation de NO en NO_2 . Ceci permettrait en partie d'expliquer l'absence de corrélation entre l'activité en SCR et la surface développée par le solide. Au regard de ces observations nous pouvons supposer que l'altération de la fonction redox du catalyseur et conjointement la perte de sites acides nécessaires à l'adsorption d'ammoniac affecteront les propriétés finales du catalyseur vieilli à 850°C. Dans le cas du catalyseur vieilli à 850°C, la forte diminution de la concentration en sites de Lewis va prévaloir et ne sera pas compensée par une amélioration des propriétés redox du catalyseur.

IV.4. Références bibliographiques

1. L. Zhu, Q. Li, J. Li, X. Liu, J. Meng et X. Cao, *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9: 261-268
2. I. Nova, L. dall'Aqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, *Appl. Catal. B* 35 (2001) 31-42
3. L. Chen, J. Li, M. Ge, *J. Phys. Chem C* 113 (2009) 21177-21184
4. Y. Peng, C. Wang, J. Li, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 538-546
5. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *Catal. Today* 114 (2006) 3-12
6. L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, A. Baikers, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 63-77

7. P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, A. Kustov, J.R. Thøgersen, *Catal. Today* 184 (2012) 153-159
8. H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, W. Wang, *J. Catal.* 326 (2015) 54-68
9. S. Varma, B.N. Wani, N.M. Gupta, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2117-2127
10. J. M. G. Amores, V. S. Escribano, M. Daturi et G. Busca, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6 (5), 879-886
11. A.L. Petre, A. Auroux, P. Gélin, M. Caldararu et N.I. Ionescu, *Thermochimica Acta* 379 (2001) 177-185
12. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 1-36
13. Z. Wu, A.J. Rondinone, I. N. Ivanov et S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 25368-25378
14. M. Gasior, T.J. Macheff, T. Czeppe, *J. Mol. Catal.* 43 (1988) 359 ; T. Kataoka, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66-79
15. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaum, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 181-190
16. C.U. Ingemar Odenbrand, *Chem. Eng. Research Design*, 86 (7) (2008) 663–672
17. J.W. Choung, In-Sik Nam, S.-W. Ham, *Catal. Today* 111 (2006) 242–247
18. M. Casanova, K. Schermanz, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catal. Today* 184 (2012) 227–236
19. M.A. Larrubia Vargas, M. Casanova, A. Trovarelli, G. Busca, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 303–311
20. E. Valova, J. Georgieva, S. Arnyanov, S. Sotiropoulos, A. Hubin, K. Baert et M. Raes, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (5) D309-D315 (2010)
21. Y. Shen, Y. Huang, S. Zheng, X. Guo, Z.-X. Chen, L. Peng et W. Ding, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6189-6194
22. C.V.S Reddy, K.-I. Park, S. Mho, I.-H. Yeo et S.-M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008, vol. 29, No. 10, 2061-2064

23. M.B. Bellakki, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 474-481) (Y. Shen, Inorg. Chem. 2011, 50, 6189-6194

24. C.T.G. Petit, R. Lan, P.I. Cowin, J.T.S. Irvine et S. Tao, J. Mater. Chem., 2011, 21, 525-531

Conclusion de la partie IV

La formulation catalytique CeVO_4 a été étudiée en faisant varier 2 facteurs: le pH de synthèse et le vieillissement hydrothermal.

Le pH de synthèse ne présente que peu d'influence sur les caractéristiques physico-chimiques du solide obtenu à l'exception de 2,0-CeV pour lequel les conditions de pH trop faibles limitent fortement la présence de cérine. Durant un vieillissement à 600°C , CeO_2 semble retarder le frittage de la phase CeVO_4 . A l'exception de ce solide, les autres catalyseurs présentent une activité intéressante en NH_3 -SCR dont la proximité du Ce et V semble être le point déterminant. Il est à noter que les meilleures performances catalytiques de 3,3-CeV semblent être liées à son meilleur pouvoir rédox mais aussi sa plus faible concentration en oxygène de surface (provenant d'une plus forte concentration en CeO_2 de surface) limitant l'oxydation de l'ammoniac à haute température.

Ainsi, le catalyseur 3,3-CeV a fait l'objet d'une étude plus exhaustive concernant l'influence du traitement hydrothermal. On a observé tout d'abord une activité similaire pour le solide non vieilli et vieilli à 500°C et même une conversion supérieure à haute température après vieillissement thermique, l'oxydation de l'ammoniac étant défavorisée. Cette différence de comportement catalytique pourrait être expliquée par une extraction partielle du vanadium dans la structure quadratique de CeVO_4 formant en surface des espèces VO_x en forte interaction. Cette hypothèse semble être en accord avec les mesures de RMN révélant un déplacement de 1ppm des spectres RMN du 51-V. Ces changements physico-chimiques sont également visibles en H_2 -TPR (augmentation de la concentration en sites réductibles à basse température) mais également en TPD de la pyridine avec l'apparition d'une acidité de Brønsted suite à ce vieillissement. Lorsque 3,3-CeV subit un vieillissement à 600°C , le frittage s'accroît. Les tailles de cristallites de CeVO_4 augmente, ce qui limite la réductibilité du solide. Parallèlement, la surface du solide baisse ainsi que l'acidité du catalyseur proportionnellement à la perte de surface. Il en résulte une baisse d'activité du solide, d'autant plus marquée en condition Standard-SCR. La désactivation du solide s'intensifie après un vieillissement à 850°C . Moins de 50% des NO_x peuvent être convertis en condition Fast-SCR. En effet, les propriétés physico-chimiques du solide sont fortement affectées avec une quasi-disparition des propriétés acides du solide, ainsi que de sa surface accessible. De plus, le pouvoir rédox du solide est également fortement altéré. Parallèlement à ces

phénomènes, aucune perte de vanadium n'est détectée à l'issue de ce vieillissement, ce qui démontre la stabilisation du vanadium même pour des vieillissements sévères.

CeVO_4 a ainsi montré des performances catalytiques intéressantes. En outre, le vanadium est stabilisé dans la phase cristallite CeVO_4 même à haute température de vieillissement. En revanche la stabilité catalytique de ce catalyseur est altérée dès un vieillissement hydrothermal à 600°C et fortement à 850°C . La présence de stabilisants est nécessaire afin d'optimiser la formulation catalytique afin de remplir les exigences du projet UREENO_x. Dans cet objectif, l'incorporation de W dans la structure de ce catalyseur de base, ainsi que les modifications physico-chimiques et catalytiques qui en résultent seront étudiées dans la partie suivante.

PARTIE V : Etude de l'effet de l'ajout de tungstène sur les propriétés catalytiques de CeVO₄

SOMMAIRE

PARTIE V : Etude de l'effet de l'ajout de tungstène sur les propriétés catalytiques de CeVO₄	207
CHAPITRE I : Impact de l'ajout de tungstène sur les propriétés physicochimiques de CeVO₄	213
V.1. Introduction	213
V.2. Synthèse hydrothermale des solides CeV _{1-x} W _x O ₄	213
V.3. Caractérisations massiques	215
V.3.1. Diffraction des rayons X	215
V.3.1.1. Solides non vieillis	216
V.3.1.2. Solides vieillis à 600°C	217
V.3.1.3. Solides vieillis à 850°C	218
V.3.2. La spectroscopie Raman	220
V.3.2.1. Solides non vieillis	221
V.3.2.2. Solides vieillis à 600°C	221
V.3.2.3. Solides vieillis à 850°C	223
V.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs CeV _{1-x} W _x O ₄	223
V.4.1. H ₂ -TPR sur les solides vieillis à 600°C	224
V.4.2. H ₂ -TPR sur les solides vieillis à 850°C	225
V.5. Caractérisations de surface	226
V.5.1. Surface spécifique	226
V.5.2. Analyse de la composition de surface par Spectroscopie XPS	227
V.5.2.1. Analyse de Ce	228
V.5.2.2. Analyse de V et O	230
V.5.2.3. Analyse de W	231
V.5.2.4. Analyse semi-quantitative des solides de type CeV _{1-x} W _x O ₄	234
V.5.2.5. Composition de surface et globale des solides de type CeV _{1-x} W _x O ₄	

	237
V.5.3. Etude de l'adsorption et la thermodésorption de la pyridine	238
V.6. Discussion	242
V.7. Références	243
CHAPITRE II : Performances catalytiques des oxydes mixtes $CeV_{1-x}W_xO_4$	
en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac	245
V.1. Introduction	245
V.2. Conditions d'étude de la réaction	245
V.3. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 600°C	247
V.3.1. Etude de la SCR en condition « fast » : $NO/NO_x = 0,5$	247
V.3.2. Etude de la SCR en condition « NO_2 » : $NO/NO_x = 3/10$	248
V.3.3. Etude de la SCR en condition « standard » : $NO/NO_x = 1$	249
V.3.4. Comparaison de l'activité de $CeV_{0,95}W_{0,05}O_4$ avec le catalyseur de référence « oxydes mixtes » après un vieillissement hydrothermal à 600°C	250
V.4. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 850°C	252
V.4.1. Etude de la SCR en condition « fast » : $NO/NO_x = 0,5$	252
V.4.2. Etude de la SCR en condition « NO_2 » : $NO/NO_x = 3/10$	254
V.4.3. Etude de la SCR en condition « standard » : $NO/NO_x = 1$	255
V.4.4. Comparaison de l'activité de $CeV_{0,95}W_{0,05}O_4$ avec le catalyseur de référence «oxydes mixtes» après un vieillissement hydrothermal à 850°C	256
V.4.5. Comparaison avec l'activité des catalyseurs issus de la littérature	258
V.4.5.1. Comparaison avec V_2O_5/WO_3-CeO_2	258
V.4.5.2. Comparaison avec $CeVO_4/TiO_2-WO_3-SiO_2$	259
V.5. Discussion	261
V.6. Références	262
Conclusion	263

CeVO₄ présente une activité catalytique prometteuse en condition fast-SCR. En revanche, ses performances en standard-SCR sont modérées voire insuffisantes après vieillissement hydrothermal à 850°C pour permettre un développement ultérieur. Les caractérisations physicochimiques ont montré la coexistence de deux phases : CeVO₄ prédominante et une phase CeO₂ minoritaire. La perte de surface spécifique résulte du frittage préférentiel de CeVO₄ pour des températures de vieillissement modérées. Si la perte de surface spécifique semble être un paramètre important dans l'interprétation de la désactivation des solides, ce n'est pas l'unique facteur à considérer. En effet, les changements de composition de surface au cours de ces vieillissements thermiques peuvent modifier la nature de l'interaction entre le cérium et le vanadium, et consécutivement, altérer la sélectivité des catalyseurs. Les résultats de ces caractérisations obtenus sur CeVO₄ ont montré une profonde altération des propriétés acide-base et redox de surface pouvant expliquer la forte désactivation après vieillissement à 850°C.

Plusieurs études ont montré qu'il était possible de stabiliser les propriétés structurales et texturales de catalyseurs à base de vanadium. Par exemple, l'intérêt d'un ajout d'oxyde de tungstène a été démontré. Le gain de performance observé réside dans la nature des interactions entre les espèces WO_x, les espèces vanadates et CeO_x. Des effets de synergie sur l'activité catalytique ont également été mis en évidence entre WO_x et VO_x sur d'autres supports tels que TiO₂ anatase grâce à une amélioration de la capacité d'adsorption de l'ammoniac à la surface et à une meilleure modulation du pouvoir redox de l'oxyde de vanadium (1). Au regard de ces observations l'introduction de tungstène pourrait promouvoir à la fois le rôle de CeVO₄ et de la cérine. L'interaction spécifique entre WO_x et CeO₂ permettrait un bon ajustement des propriétés redox afin de favoriser la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac (2). Cette combinaison pourrait également accroître la concentration en lacunes d'oxygène de surface (3) reconnues pour faciliter l'oxydation de NO en NO₂. Ce dernier point est particulièrement important car le rapport NO/NO_x est directement relié à l'efficacité du catalyseur. Une augmentation de la vitesse d'oxydation de NO en NO₂ permettrait de retrouver les conditions de fonctionnement Fast-SCR du catalyseur (4). Shan et coll. (3) ont également montré l'effet stabilisateur de WO_x, qui permet à leur catalyseur WO_x-CeO₂ de conserver ses performances catalytiques après calcination à 800°C.

Références

1. G.T. Went, L.-J. Leu, R.R. Rosin et A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 492-505
2. Z. Ma, D. Weng, X. Wu, Z. Si, *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24 (7) 1305-1316
3. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi et C. Zhang, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048
4. F. Liu, H. He, C. Zhang, Z. Feng, L. Zheng, Y. Xie and T. Hu, *Appl. Catal., B*, 2010, 96, 408

CHAPITRE I : Impact de l'ajout de tungstène sur les propriétés physicochimiques de CeVO_4

V.1.Introduction

Afin d'améliorer les propriétés catalytiques des solides CeVO_4 , une substitution partielle du V par le W a été étudiée. Le même protocole, exposé dans la partie précédente pour la synthèse de CeVO_4 , a été mis en œuvre. Une caractérisation approfondie de ces solides, après synthèse hydrothermale et vieillissement thermique, est essentielle car elle permettra d'expliquer leur activité catalytique qui illustrera le chapitre suivant. L'établissement de corrélations structure-activité pertinentes est important pour ensuite extraire des informations permettant d'identifier les processus intervenant lors du vieillissement et pouvoir éventuellement les contrôler afin de mieux optimiser une formulation catalytique en particulier sa composition de surface. Même si aucune phase substituée $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ n'a fait l'objet d'une publication à notre connaissance, LaNbO_4 possédant des propriétés cristallines semblables à celles de CeVO_4 (structure quadratique pour une température de calcination supérieure à 500°C) (1) a fait l'objet d'études. M.A. Laguna et coll. ont synthétisé un solide $\text{LaNb}_{0.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{4.08}$ dans lequel le tungstène est parfaitement incorporé dans la structure sans démixtion de phase observée en DRX (2). L'objectif est donc d'une part d'insérer parfaitement le tungstène aussi bien dans la structure quadratique de la phase CeVO_4 que dans la structure cubique de la phase CeO_2 et d'autre part d'examiner l'impact du vieillissement hydrothermal sur la stabilité des phases obtenues après synthèse hydrothermale.

V.2.Synthèse hydrothermale des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$

La méthode hydrothermale décrite dans la partie précédente a été adaptée. Le protocole de synthèse est représenté schématiquement dans la Figure 101. Comme précédemment, Na_3VO_4 est dissous dans 50 mL d'eau distillée. Le pH de la solution obtenue est ensuite ajusté à 1,8 par des ajouts successifs d'une solution d'acide nitrique (3M). Les

précurseurs solides $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (méta) 99,99% Sigma-Aldrich sont ensuite ajoutés à la solution jusqu'à dissolution totale. Le pH est ensuite ajusté par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium (1M) jusqu'à $\text{pH} = 7$ pendant 3 heures. On observe une précipitation. Le mélange (solution + précipité) est ensuite introduit dans une bombe hydrothermale de 210 mL. Le traitement hydrothermal est mené à 180°C pendant 24h. A l'issue du traitement hydrothermal, le solide est récupéré par centrifugation puis remis en suspension dans de l'eau distillé pour lavage. L'opération est renouvelée 5 fois. Deux lavages supplémentaires à l'éthanol sont réalisés. Le précipité obtenu est séché à l'étuve à 80°C durant 24 heures.

Les solides sont ensuite vieillis thermiquement sous atmosphère humide (air + 10 % vapeur d'eau) à 600°C et 850°C .

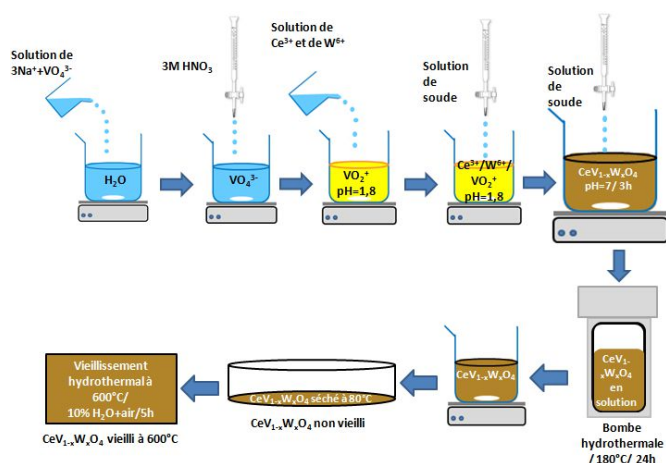


Figure 101 : Schéma du protocole de synthèse de $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ par voie hydrothermale

L'analyse élémentaire des solides par spectrométrie de fluorescence X est résumée dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Analyse élémentaire des catalyseurs de type $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ par fluorescence X – Composition théorique entre parenthèses

Catalyseur	Vieillissement (°C)	% atomique en Ce	% atomique en V	% atomique en W	% atomique théorique en Ce^{4+}
CeVO_4	Non vieilli	51,5 (50)	48,5 (50)		5,8
	850°C	51,6 (50)	48,4 (50)		6,2
$\text{CeV}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_4$	Non vieilli	52,9 (50)	46,0 (49)	1,1 (1)	11,0
	600°C	52,2 (50)	46,7 (49)	1,1 (1)	8,4
	850°C	52,5 (50)	46,8 (49)	0,7 (1)	9,4
$\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$	Non vieilli	52,0 (50)	45,3 (47,5)	2,7 (2,5)	7,5
	500°C	51,9 (50)	45,3 (47,5)	2,8 (2,5)	7,3

	600°C	52,0 (50)	45,3 (47,5)	2,7 (2,5)	7,5
	850°C	52,3 (50)	45,7 (47,5)	2,0 (2,5)	8,8
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	51,8 (50)	42,7 (45)	5,5 (5)	6,8
	600°C	51,8 (50)	42,7 (45)	5,5 (5)	6,8
	850°C	52,3 (50)	43,2 (45)	4,5 (5)	8,8
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	Non vieilli	51,7 (50)	39,9 (42,5)	8,4 (7,5)	6,6
	600°C	51,0 (50)	40,5 (42,5)	8,5 (7,5)	3,9
	850°C	51,5 (50)	41,1 (42,5)	7,4 (7,5)	5,8

Comme précédemment expliqué, l'instabilité des espèces réduites Ce(III) sous la forme Ce(OH)₃ peut conduire à la formation de Ce(OH)₄/CeO₂ plus stable. A partir de cette hypothèse, les quantités relatives de CeO₂ formé peuvent être estimées à partir de la relation suivante en supposant une incorporation complète du tungstène et du vanadium dans la structure CeV_{1-x}W_xO₄.

$$\%Ce^{4+} = \frac{\%Ce - \%V - \%W}{\%Ce} \times 100$$

Les solides non vieillis et vieillis à 600°C possèdent des concentrations en V, W et Ce conformes aux valeurs théoriques. Ces résultats confirment qu'aucune perte de vanadium ou de W ne se produit au cours du vieillissement à 600°C. Un léger excès de cérium et de tungstène est discernable alors qu'une légère déficience en V est observable. La concentration en Ce et V restent inchangées après vieillissement à 850°C. En revanche une perte significative de tungstène est observable dans des proportions variables allant jusqu'à 36% de la quantité initialement introduite. Il est intéressant de remarquer que la perte de tungstène est inversement proportionnelle à la quantité introduite.

V.3.Caractérisations massiques

V.3.1.Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet de détecter les phases cristallisées après synthèse hydrothermale et traitement hydrothermal à 600°C et 850°C.

V.3.1.1.Solides non vieillis

Les diffractogrammes enregistrés sur les solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ non vieillis sont collectés dans la Figure 102. La phase cristallographique $CeVO_4$ quadratique (numéro PDF : 01-082-1969) prédomine sur l'ensemble des échantillons. On distingue également les raies de diffraction caractéristiques de la phase CeO_2 cubique (numéro PDF : 00-043-1002) confirmant les prédictions issues de l'analyse élémentaire. On peut observer distinctement sur les raies de diffraction à $2\theta = 32,45^\circ$ et $47,96^\circ$ un déplacement vers des valeurs plus élevées pour des compositions en tungstène supérieures à 5%. Une corrélation peut être établie entre les valeurs 2θ et la fraction atomique en tungstène à partir d'une substitution de 5% (Cf. Figure 103). Ce déplacement pourrait traduire la substitution partielle du vanadium par le tungstène.

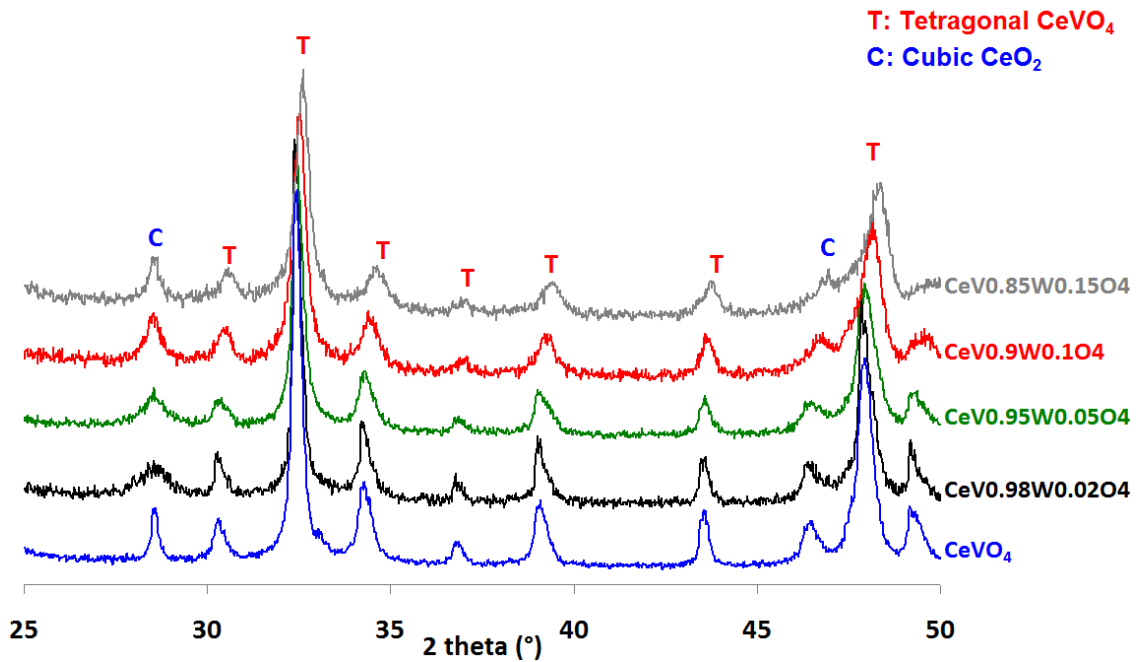


Figure 102 : Structure cristallographique des solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ non vieillis.

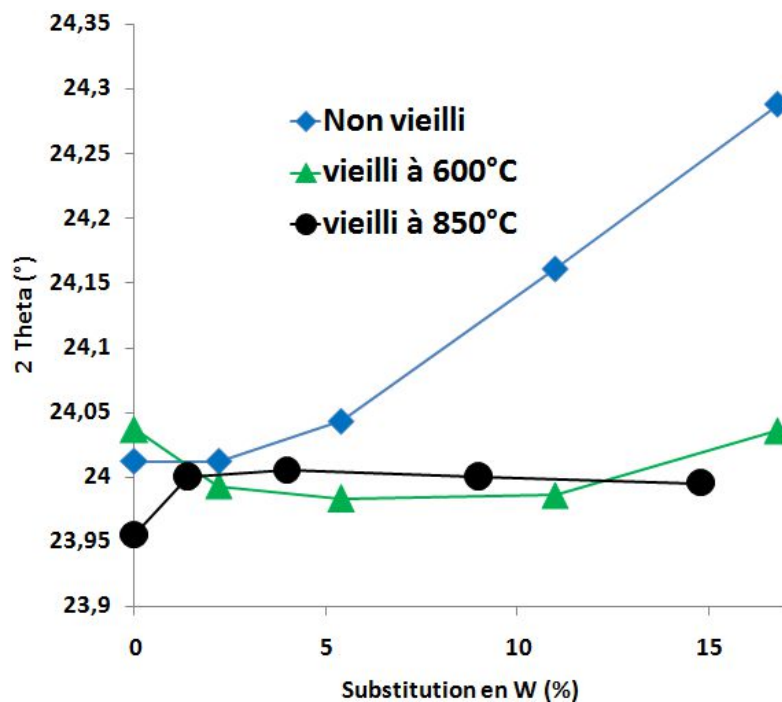


Figure 103 : Evolution du 2 theta en fonction de la substitution en W après synthèse et vieillissement

V.3.1.2.Solides vieillis à 600°C

Après vieillissement à 600°C les diffractogrammes enregistrés sont comparables (Figure 104). On n'observe pas de raies de diffractions supplémentaires excepté sur le solide $CeV_{0,95}W_{0,15}O_4$ avec l'apparition de raie de diffraction aux valeurs $2\theta = 25,61^\circ$ correspondant à la formation d'une phase $Ce_4W_9O_{33}$ de structure non définie (numéro PDF : 00-025-0192). Cette nouvelle phase pourrait provenir de la transformation à l'état solide entre les oxydes simples de cérium et de tungstène formant ainsi un composé binaire comme cela a déjà été proposé dans la littérature (3) (4). En fait les processus intervenant au cours du vieillissement pourraient être plus complexes comme le souligne l'absence de déplacement des raies aux valeurs $2\theta = 24,00^\circ$ (Figure 103) pour les solides vieillis. Rappelons que ce déplacement observé précédemment sur les solides non vieillis pour des teneurs croissantes en tungstène pourrait refléter la substitution du vanadium par le tungstène dans le réseau quadratique de $CeVO_4$. L'absence de déplacement sur les solides vieillis à 600°C pourrait donc être associée à une extraction du tungstène de la structure, le tungstène extrait se combinant ultérieurement sous l'effet de la température avec CeO_2 pour former la phase $Ce_4W_9O_{33}$. Un affinement de Rietvelt permettrait de conclure quant à ces hypothèses en comparant sur ces deux séries les paramètres et le volume de la maille pour mettre en évidence une contraction/expansion du volume de la maille. Finalement, notons un

affinement des raies caractéristiques de CeVO_4 , traduisant une cristallisation de cette phase au cours du vieillissement. Les tailles de cristallites calculées à partir de la relation de Debye-Scherrer sont reportées dans le Tableau 25.

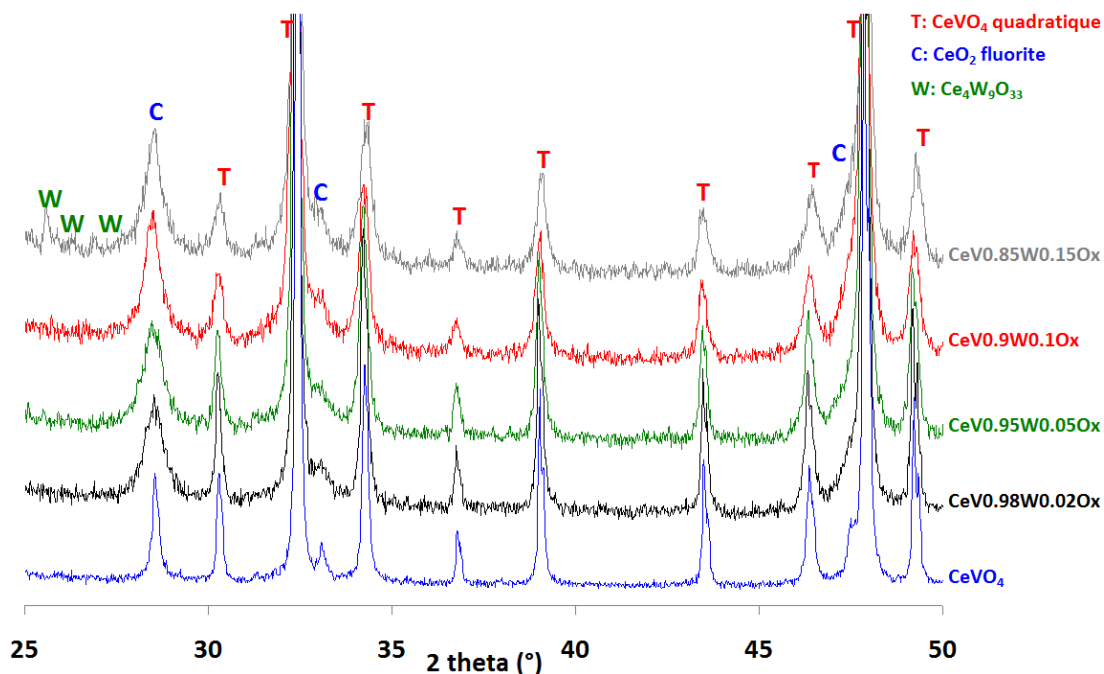


Figure 104 : Structure cristallographique des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600°C .

V.3.1.3. Solides vieillis à 850°C

Un vieillissement hydrothermal à 850°C induit des changements cristallographiques importants (Figure 105). Pour un taux de substitution en tungstène supérieur ou égal à 5%, on remarque l'apparition d'une phase minoritaire attribuée à Ce_7O_{12} rhomboédrique (numéro PDF : 01-089-8431). Cette espèce n'est pas forcément inerte en $\text{NH}_3\text{-SCR}$, Ce_7O_{12} étant porteur de paires de lacunes anioniques en oxygène sur l'axe (111) (voir Figure 106) (5). Il est généralement admis que les lacunes anioniques favorisent la formation et la mobilité d'oxygène de surface. Ces espèces O^- et O^{2-} sont de bons oxydants permettant un gain d'activité en $\text{NH}_3\text{-SCR}$, notamment en conditions standard-SCR grâce à leur capacité à oxyder NO en NO_2 et réoxyder les sites rédox plus rapidement (6) (7).

Comme précédemment, la ségrégation d'une phase $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$ est observée sur les solides les plus riches en tungstène. On peut noter que les oxydes de tungstène WO_x ne sont pas détectés. Toutefois, leur présence sous forme amorphe et/ou en quantité très faible ne permettant pas leur identification par DRX ne peut pas être exclue.

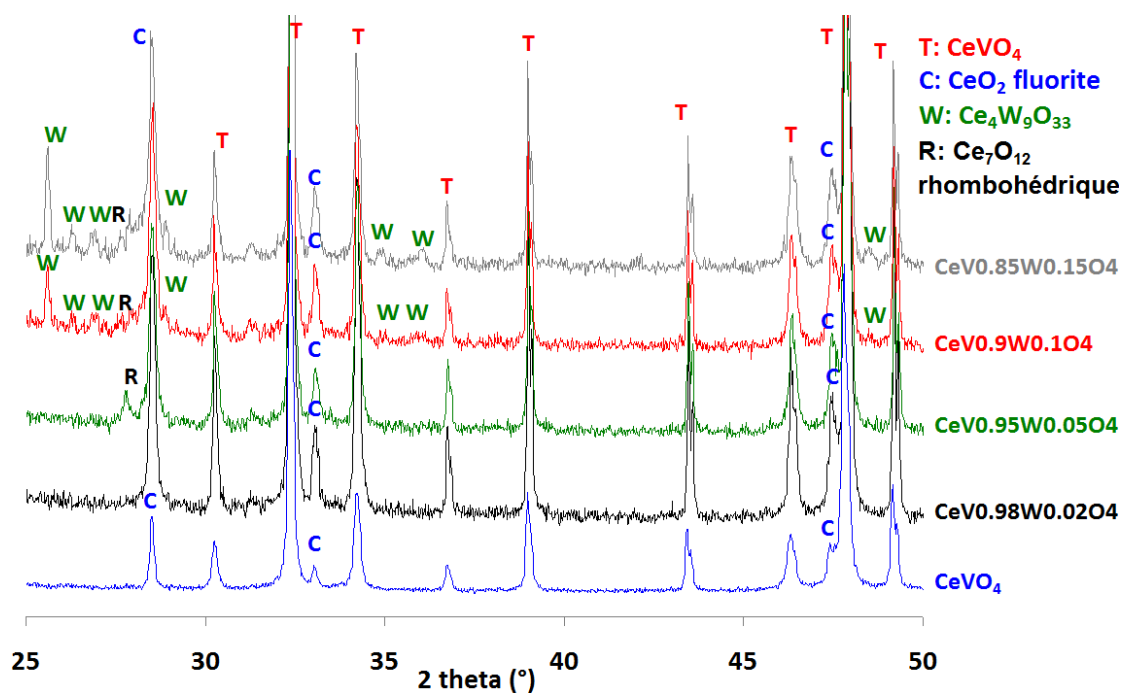


Figure 105 : Structure cristalllographique des solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ vieillis à 850°C.

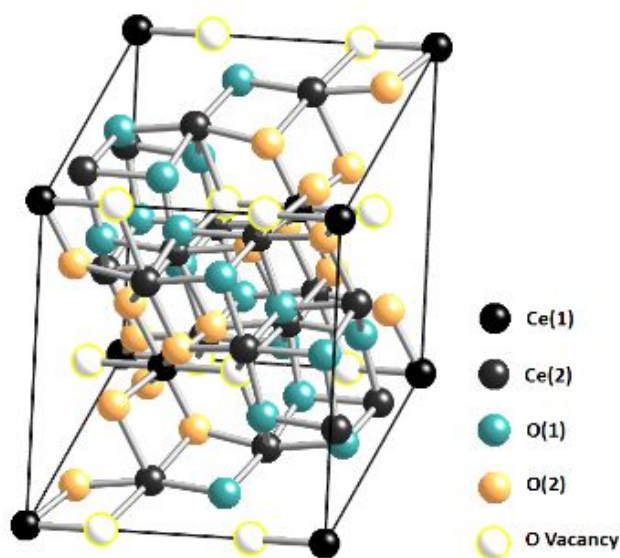


Figure 106 : Représentation cristalllographique de Ce_7O_{12} (5)

L'influence de l'ajout de tungstène sur la taille des cristallites de $CeVO_4$ et CeO_2 est illustrée dans le Tableau 25. Les solides non vieillis possèdent globalement le même diamètre de cristallite $CeVO_4$ (20 à 27nm). L'impact de la substitution de V par W sur le diamètre de cristallites est visible après un vieillissement à 600°C. Plus on substitue le vanadium par le tungstène, plus la taille de cristallite diminue. En revanche, cette tendance n'est plus observable après un vieillissement thermique à 850°C. A notre connaissance, aucune étude de l'influence du tungstène sur la taille des cristallites de $CeVO_4$ n'est répertoriée. Par contre, il a été montré que la présence d'oxyde de tungstène inhibe le processus de frittage des cristallites CeO_2 lors d'un vieillissement à 500°C (8). Les

tendances reportées dans le Tableau 25 semblent donc cohérentes avec les observations rapportées par Shan et coll. (8) et Ma et coll. (9). Une calcination à plus haute température supprime cet effet (9). Dans notre cas, après vieillissement à 600°C et même après un vieillissement à 850°C l'augmentation de la taille de cristallite de CeO₂ est retardé de 2 fois voir 3 fois comparé au solide non substitué CeVO₄.

Tableau 25 : Influence de la teneur en W et du vieillissement hydrothermal sur la taille de cristallite de CeVO₄ et de CeO₂.

Catalyseur	Température de vieillissement (°C)	Diamètre de cristallite de CeVO ₄ (nm)	Diamètre de cristallite de CeO ₂ (nm)
CeVO ₄	Non vieilli	27	
	500	46	46
	600	85	57
	850	96	82
CeV _{0.98} W _{0.02} O ₄	Non vieilli	25	
	600	79	13
	850	113	57
CeV _{0.95} W _{0.05} O ₄	Non vieilli	21	
	500	37	10
	600	54	14
	850	112	40
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	20	
	600	36	20
	850	124	42
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	Non vieilli	20	
	600	33	19
	850	122	39

Tailles de cristallite de CeVO₄ quadratique (composante khl=200 située à 2θ_{héta}=24,0°) et de CeO₂ cubique (composante khl=111 située à 28,5°) calculées à partir de la relation de Scherrer.

V.3.2.La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse DRX car cette technique permet d'identifier les phases cristallisées mais également amorphes pouvant se retrouver

en faible quantité. Une attention particulière a été portée sur les oxydes simples VO_x et WO_x non détectés par DRX mais qui pourraient jouer le rôle de phases intermédiaires dans les réactions de transformation à l'état solide au cours du vieillissement thermique.

V.3.2.1. Solides non vieillis

La Figure 107 présente les spectres Raman des catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ non vieillis. Seule l'empreinte Raman de CeVO_4 est détectée. La proximité de la raie principale de CeO_2 (F2g mode à 464cm^{-1}) (10) et de la raie de déformation $\text{Eg}+\text{B2g}$ de VO_4^{3-} à 456cm^{-1} (11) (correspondant à CeVO_4) empêche l'identification formelle de la phase CeO_2 . La raie d'élongation V-O caractéristique de V_2O_5 situé à 998cm^{-1} n'est pas visible sur les spectres Raman (12). De même, la raie correspondant au mode vibrationnel d'élongation (O- W^{6+} -O) vers 715cm^{-1} caractéristique de WO_3 n'est pas détectée (13). Pour les solides présentés, aucun décalage du nombre d'onde n'est détecté, la longueur des liaisons V-O et Ce-O dans la matrice de CeVO_4 est donc peu modifiée par la substitution en W.

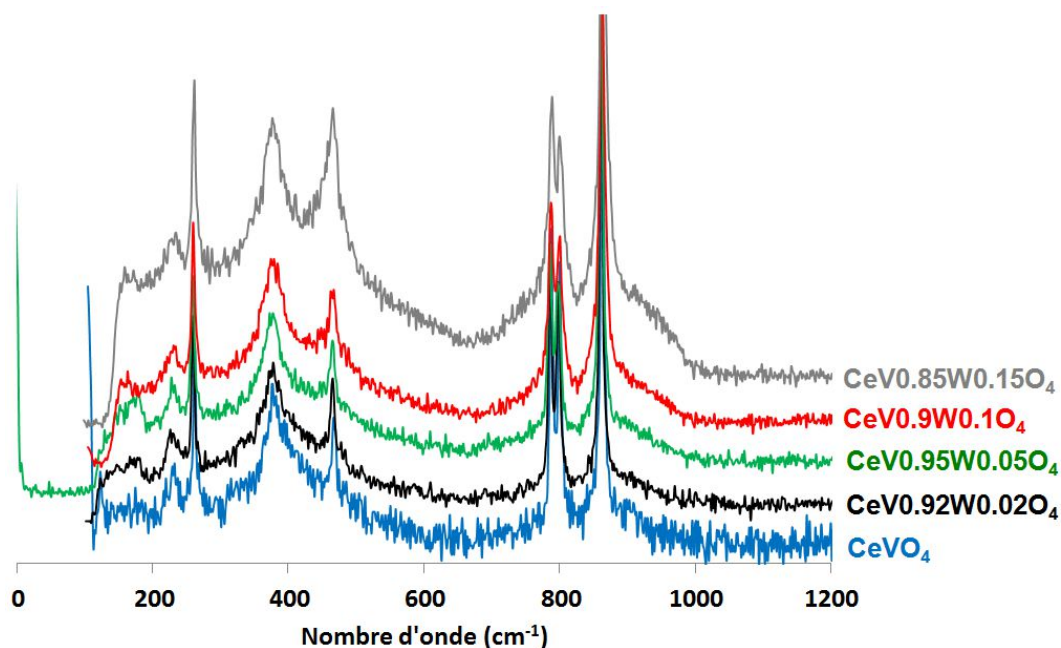


Figure 107: Spectres Raman des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ non vieillis.

V.3.2.2. Solides vieillis à 600°C

Après un vieillissement à 600°C , l'étude du $\text{CeV}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ montre pour certaines zones de focalisation du microscope (du Spectroscopie Raman) trois nouvelles bandes (Cf.

Figure 108). La première bande, localisée à 729cm^{-1} a été attribuée à des espèces WO_3 (élongation de W-O (A1g)) (14). La seconde bande à 925cm^{-1} informe de la présence d'espèces de type WO_4^{2-} . Enfin la présence simultanée des raies à 925cm^{-1} et 950cm^{-1} suggère fortement la présence de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ (3) (15). Cette espèce est en effet régulièrement observée lors de la synthèse de solides de type WO_x/CeO_2 (14) (3) (15). L'apparition d'oxydes simples de tungstène en spectroscopie Raman complète donc les observations de DRX. Lors de l'étude cristallographique, seul $\text{CeV}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ présentait de nouvelles raies DRX correspondant à un oxyde mixte Ce-W à ce stade de vieillissement. Ces 2 méthodes de caractérisations massiques confirment l'agglomération de WO_x consécutivement à son extraction lors du vieillissement hydrothermal, en particulier aux fortes teneurs en tungstène.

Même si les spectres correspondants ne sont pas présentés, les deux solides les plus concentrés en W ($\text{CeV}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ et $\text{CeV}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$) présentent des domaines où la phase CeO_2 est caractérisée (raie localisée vers 465cm^{-1}). Ces micro-domaines semblent plus nombreux sur le catalyseur contenant 15% en atome de tungstène. Il est fort possible que la formation de cérine résulte de la forte substitution de ces solides. Une plus grande partie du cérium se retrouve alors en excès par rapport au V. L'excédent de cérium forme alors des espèces mixtes Ce-W mais également CeO_2 .

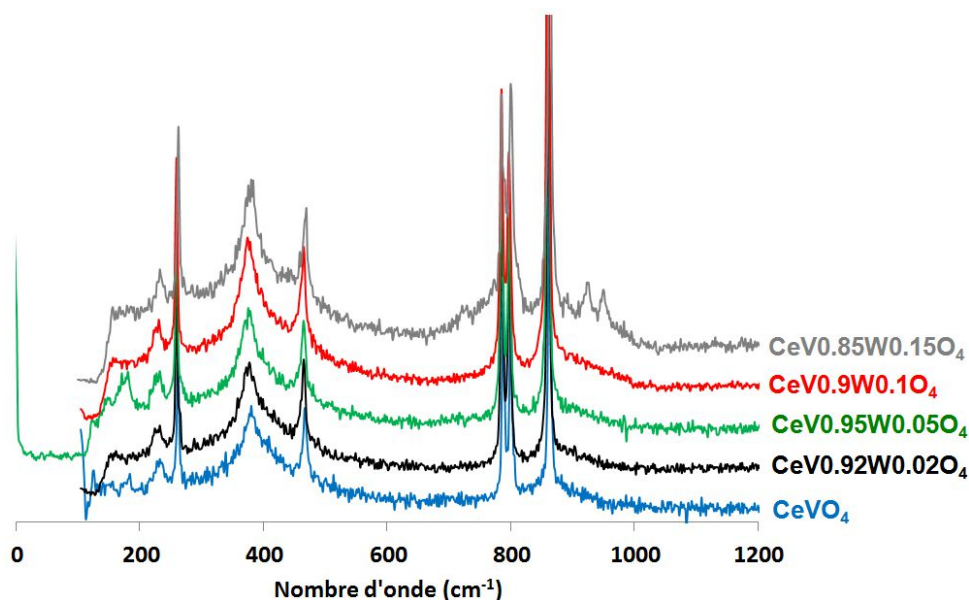


Figure 108: Spectres Raman des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600°C .

V.3.2.3. Solides vieillis à 850°C

En accord avec l'analyse DRX, la Figure 109, comportant les spectres Raman de l'échantillonnage vieilli à 850°C, confirme la présence de WO_3 et $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ pour $\text{CeV}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4$ mais également pour $\text{CeV}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$, attestant l'accélération de leur ségrégation suite à ce vieillissement. Ces entités ne sont pas observées pour les solides CeVO_4 avec une substitution plus limitée en W. De même, seuls les 2 solides les plus substitués comportent des cristallites de CeO_2 visibles en Spectroscopie Raman.

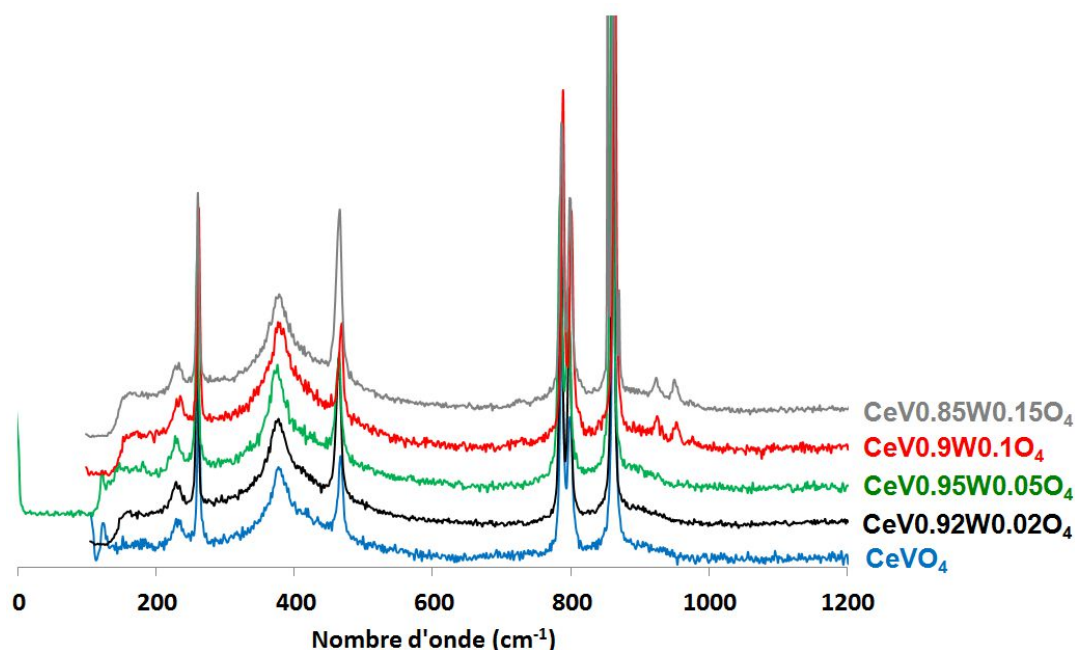


Figure 109 : Spectres Raman des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 850°C.

V.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$

La réduction des solides en température programmée (H_2 -TPR) permet d'évaluer leur degré de réductibilité et dans une certaine limite examiner leur capacité à produire des défauts de structure qui constitueraient des sites potentiels pour l'adsorption d'oxygène. Pratiquement nous avons vu au cours de l'étude des solides CeVO_4 qu'il est difficile d'établir des corrélations pertinentes car l'étude n'est pas sensible à la surface et des consommations d'hydrogène enregistrées interviennent à des températures très supérieures aux températures usuelles de catalyse. Toutefois, un faible domaine de réduction à des températures nettement inférieures à celles correspondant à la réduction massique de

CeVO₄ et (CeO₂) a pu être attribué à la réduction d'espèce VO_x notamment pour des solides vieillis à des températures modérées (500°C). Dans le cas des solides CeV_{1-x}W_xO₄ la diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman ont pu mettre en évidence une plus grande diversité de phases.

V.4.1.H₂-TPR sur les solides vieillis à 600°C

Les thermogrammes de réduction enregistrés sur les catalyseurs CeV_{1-x}W_xO₄ sont reportés sur la Figure 110. On constate une consommation importante d'hydrogène au-delà de 600°C correspondant à la réduction massique de V⁵⁺ en V³⁺ dans CeVO₄ (16) transformé en CeVO₃. Le rapport atomique théorique H/V est de 2. Aux faibles teneurs en tungstène un déplacement du pic principal de réduction vers les plus hautes températures est observé. Pour des compositions atomiques en tungstène supérieure à 5%, on n'observe plus de déplacement significatif du maximum de température. Cette tendance ne semble pas être reliée à la taille des cristallites qui diminue constamment pour des teneurs croissantes en tungstène. La substitution partielle de V par W entraîne la formation d'oxydes mixtes moins réductibles aux faibles teneurs en W. L'augmentation de la quantité de tungstène introduite n'affecterait donc plus le taux de substitution du vanadium dans la structure quadratique de CeVO₄ et, par conséquent, la réductibilité du solide. Cette interprétation est en accord avec l'analyse par spectrométrie Raman révélant dans ce cas la ségrégation d'une phase oxyde WO_x. Il est à noter que les oxydes de tungstène se réduisent dans le même domaine de température que CeVO₄. Les valeurs estimées pour les rapports atomiques H_{consommé total}/V, supérieures à 2 pour les teneurs en W supérieures à 10% (en supposant que W⁶⁺ se réduit en W⁴⁺) confirment bien une consommation supplémentaire d'hydrogène liée à la réduction d'espèces WO_x. Parallèlement à cette réduction principale, on remarque un ou deux pics minoritaires de réduction :

Le premier pic de réduction est observable des températures inférieures, entre 520°C et 560°C, pour lesquelles on n'observe pas de déplacement notable de température en fonction de la teneur en tungstène. L'ensemble de ces observations pourrait correspondre à la réduction d'espèces de surface contenant du tungstène Ce-O-W et W-O-W (9), aucune réduction n'étant présente pour le solide non substitué.

Dans le domaine de température 580-660°C l'introduction de tungstène induit un déplacement d'un second pic de réduction vers les plus hautes températures (16). Ce domaine de température a été attribué à la réduction des espèces VO_x. Notons toutefois une

discontinuité dans l'évolution du maximal de température pour le pic attribué à la réduction de VO_x pour des teneurs en W supérieures ou égales à 10%. Cette discontinuité pourrait traduire la suppression de l'interaction entre le V et W. Cette hypothèse semble cohérente au regard des analyses DRX et Raman montrant la formation de phases mixtes Ce-W.

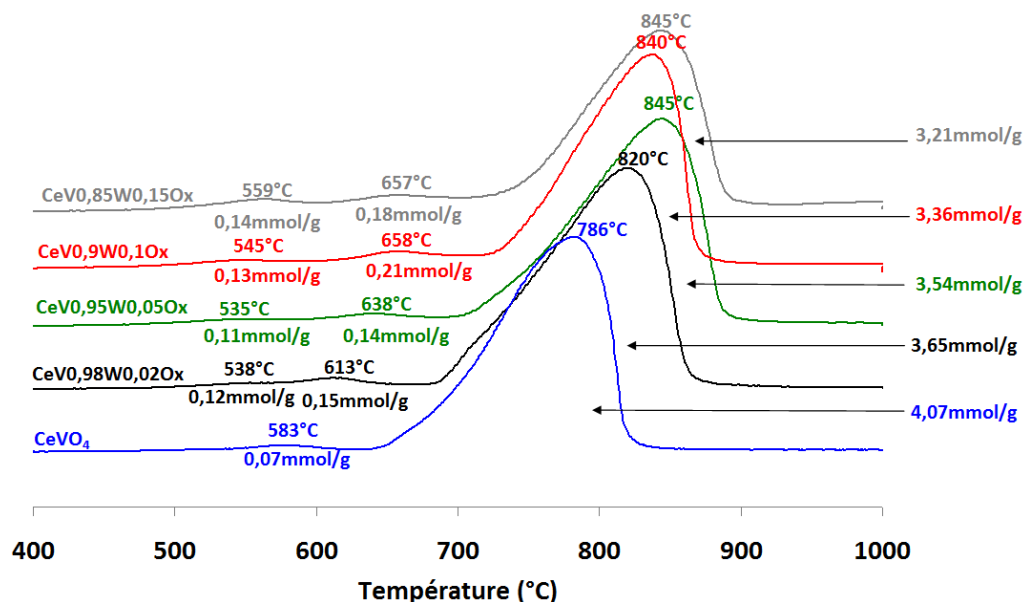


Figure 110 : H_2 -TPR des catalyseurs de type $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600°C.

V.4.2. H_2 -TPR sur les solides vieillis à 850°C

Après un vieillissement hydrothermal à 850°C, seul subsiste le pic majoritaire attribué à la réduction massique de CeVO_4 (Figure 111). On ne distingue plus de consommations d'hydrogène attribuées à la réduction d'espèces superficielles. Le calcul du rapport atomique $\text{H}_{\text{consommé total}}/(\text{V}+\text{W})$ montre des valeurs proches de deux. On n'observe plus de processus de réduction supplémentaires liés à la réduction d'oxyde simple WO_x comme le suggère la spectroscopie Raman pour les échantillons contenant 10 et 15% d'atome de tungstène. Enfin notons que la présence de W entraîne un déplacement du processus de réduction vers de plus hautes températures de l'ordre de 60°C-80°C par rapport au solide non substitué. Il est également important de souligner de nouveau que la réduction de CeVO_4 n'est pas gouvernée par la taille de cristallites.

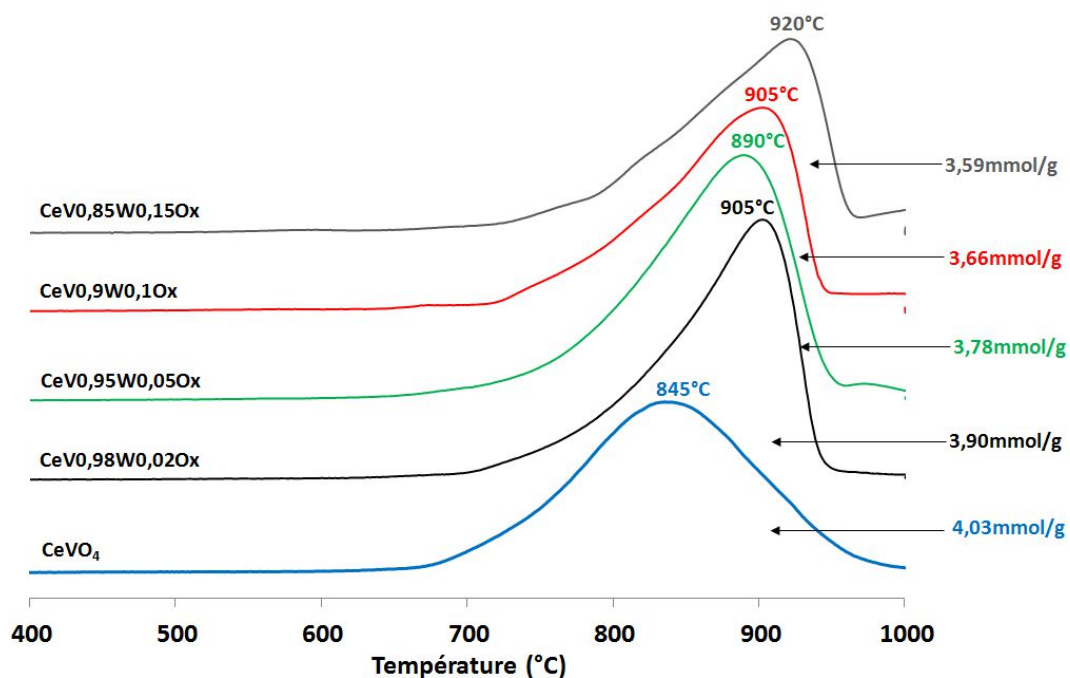


Figure 111 : Spectres Raman des solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ vieillis à 850°C.

V.5. Caractérisations de surface

V.5.1. Surface spécifique

L'analyse BET permet de mesurer à partir du volume d'azote physisorbé la surface spécifique du solide. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Influence de la teneur en W et du vieillissement hydrothermal sur la surface spécifique.

Catalyseur	Température de vieillissement (°C)	Surface BET expérimentale S_{exp} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{exp}/S_{th}
CeVO ₄	Non vieilli	46,0	0,97
	500	17,7	0,64
	600	5,8	0,39
	850	0,5	0,04
CeV _{0,98} W _{0,02} O ₄	Non vieilli	41,0	0,82
	600	13,9	0,87
	850	1,5	0,14
CeV _{0,95} W _{0,05} O ₄	Non vieilli	56,2	0,93
	500	29,8	0,87
	600	18,3	0,78

	850	2,1	0,19
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	57,0	0,91
	600	18,7	0,53
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	850	1,5	0,15
	Non vieilli	56,8	0,88
	600	18,3	0,48
	850	1,5	0,14

^aS_{th} surface spécifique calculée à partir de taille de cristallites supposées de forme cubique $S_{th} = 6/\rho D_p$ ($\rho \text{ CeVO}_4 = 4,79 \text{ g.cm}^3$).

Les valeurs expérimentales et théoriques de la surface spécifique calculées à partir du diamètre de cristallites CeVO₄ extrait de l'analyse DRX, respectivement S_{exp} et S_{th}, sont comparées dans le Tableau 26. L'incorporation de W à CeVO₄ améliore légèrement la texture du solide non vieilli. Après vieillissement à 600°C, on observe clairement un effet bénéfique du tungstène, les solides modifiés préservant une surface spécifique environ trois fois supérieure à celle du solide de référence CeVO₄. Ce résultat peut paraître inattendu bien qu'il n'y ait pas de consensus sur l'influence de W sur les propriétés texturales de solides contenant du cérium. En effet, des études antérieures ont montré que pour une température de calcination supérieure ou égale à 600°C, la présence de W provoque une baisse de surface spécifique de la cérine, les tungstates bouchant les pores de la formulation obtenue (3) (9). Cependant, d'autres chercheurs (Y. Peng (15) et W. Shan (14)) ont remarqué une augmentation de la porosité lors de l'incorporation de faibles teneurs en W à CeO₂ après un vieillissement à 500°C. Il est donc vraisemblable que l'insertion de WO_x dans le réseau quadratique de CeVO₄ améliore la résistance au frittage des particules de CeVO₄ (voir partie DRX) limitant ainsi la perte de surface spécifique. Les variations observées sur les valeurs S_{exp} inférieures aux valeurs théoriques S_{th} pour CeVO₄ peuvent être expliquée par l'accroissement de la taille de cristallite de CeVO₄ pour des températures de vieillissement modérées. Lorsque le vieillissement est mené à 850°C on observe de fortes divergences entre les surface BET et théoriques. En accord avec la littérature, à forte concentration et/ou dans le cas de ségrégation de surface, les espèces WO_x pourraient bloquer l'accessibilité à la porosité des matériaux. Cette explication est en accord avec l'analyse par spectrométrie Raman permettant la détection de WO₃ sur CeV_{0.9}W_{0.1}O₄ et CeV_{0.85}W_{0.15}O₄.

V.5.2. Analyse de la composition de surface par Spectroscopie XPS

V.5.2.1. Analyse de Ce

Les spectres du niveau de cœur Ce 3d des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ non vieillis sont collectés sur la Figure 113. Comme décrit précédemment, différentes contributions associées à Ce^{3+} et Ce^{4+} interfèrent sur l'enveloppe globale du signal (Cf. Figure 112). La présence d'une contribution isolée vers 917eV est caractéristique de Ce^{4+} . La décomposition des différentes composantes montre, conformément aux résultats précédents, une prédominance de Ce^{3+} . Toutefois, on constate sur les spectres enregistrés sur $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ une contribution u''' plus importante sur l'allure global du signal qui traduit une proportion relative en Ce^{4+} plus importante par rapport au solide CeVO_4 de référence. L'allure des spectres est comparable, indépendamment du taux de substitution en W. De même, aucun décalage important en énergie des photopics n'est décelable.

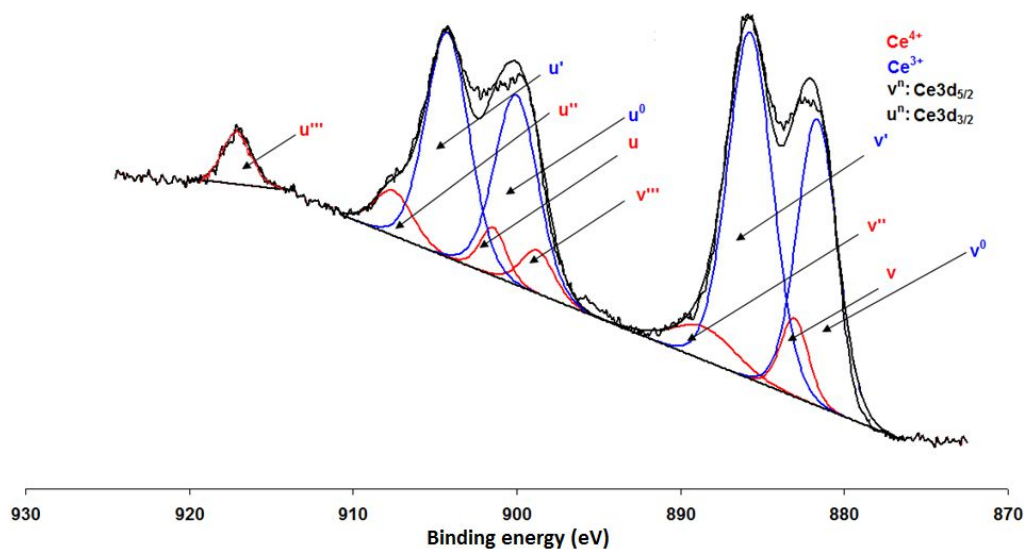


Figure 112 : Décomposition du niveau 3d du cérium

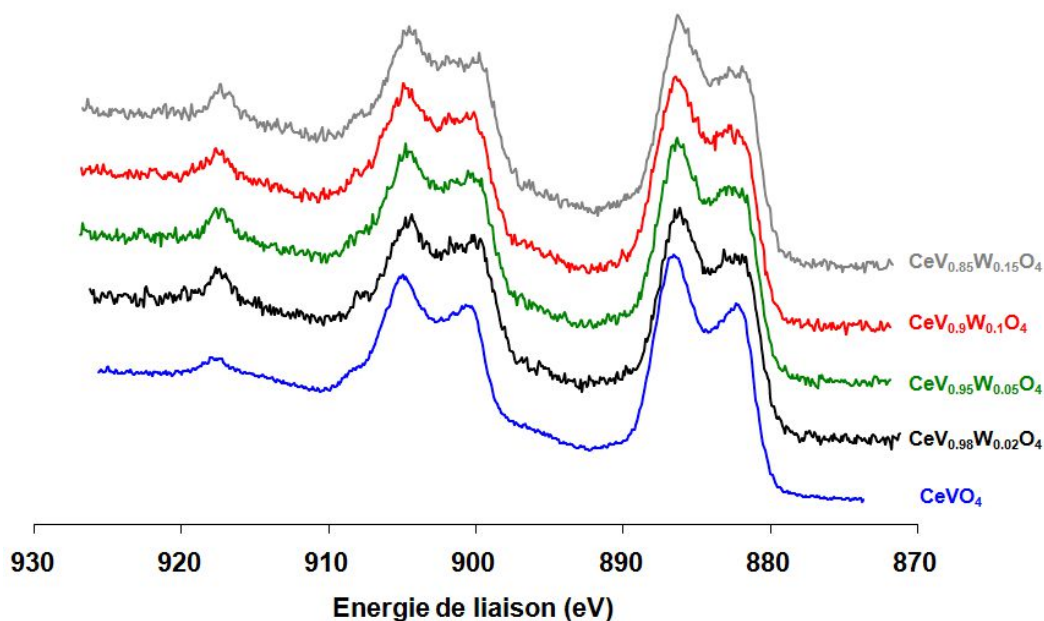


Figure 113 : Spectres XPS de Ce 3d des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ non vieillis

Les photopics Ce 3d sur les solides vieillis à 600°C et 850°C sont présentés respectivement sur les Figure 114 et Figure 115. Dans l'ensemble ils présentent une allure comparable qui témoigne la prédominance de Ce^{3+} . Toutefois, les tendances soulignées précédemment relative à l'intensification de la contribution u''' s'accroît dans le cas des solides vieillis notamment à 850°C et pour des teneurs en tungstène croissante.

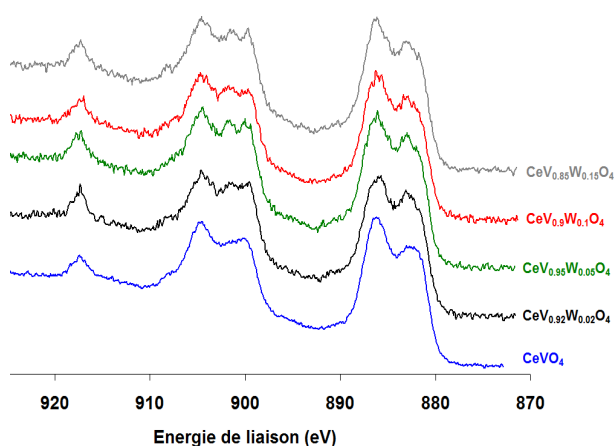


Figure 114 : spectres XPS de Ce 3d des solides vieillis $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ à 600°C.

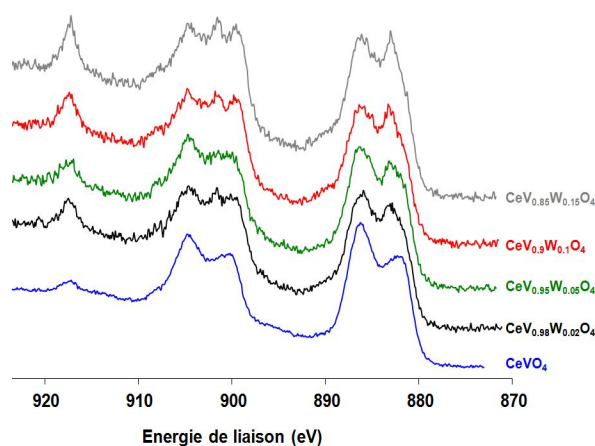


Figure 115 : spectres XPS de Ce 3d des solides vieillis $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ à 850°C.

V.5.2.2. Analyse de V et O

La Figure 116 regroupe les photopics V 2p_{3/2} et O 1s des catalyseurs CeV_{1-x}W_xO₄. Les photopics V 2p_{3/2} présentent une allure symétrique avec une largeur à mi-hauteur ~ 1,25 eV caractéristique d'une espèce unique. L'énergie de liaison à 517,7 eV est caractéristique de V⁵⁺. Dans le cas du niveau O 1s, deux contributions sont discernables avec un épaulement qui s'intensifie sur CeV_{0,9}W_{0,1}O₄ et CeV_{0,85}W_{0,15}O₄. Cet épaulement a été précédemment attribué à des espèces oxygène de surface O_α tandis que la contribution principale serait de l'oxygène de réseau O_β (17).

Un vieillissement à 600°C et 850°C n'entraîne pas de perturbations notables sur l'allure des photopics V 2p_{3/2} et également sur les valeurs des énergies de liaison qui caractérisent toujours la présence de V⁵⁺ (Cf .Figure 117 et Figure 118). En revanche, on observe une diminution significative de la contribution sur le photopic O 1s associée à la présence d'oxygène O_α. Ces espèces sont associées à O₂⁻, O⁻ et OH⁻ sur des lacunes anioniques et dans le cas de O₂⁻ et O⁻ peuvent résulter de l'adsorption d'oxygène. Ce résultat est en accord avec une ségrégation plus importantes de Ce⁴⁺ soulignant une diminution conséquentes de défauts de structure liée à la présence de lacunes anioniques et corrélée à la présence de Ce³⁺.

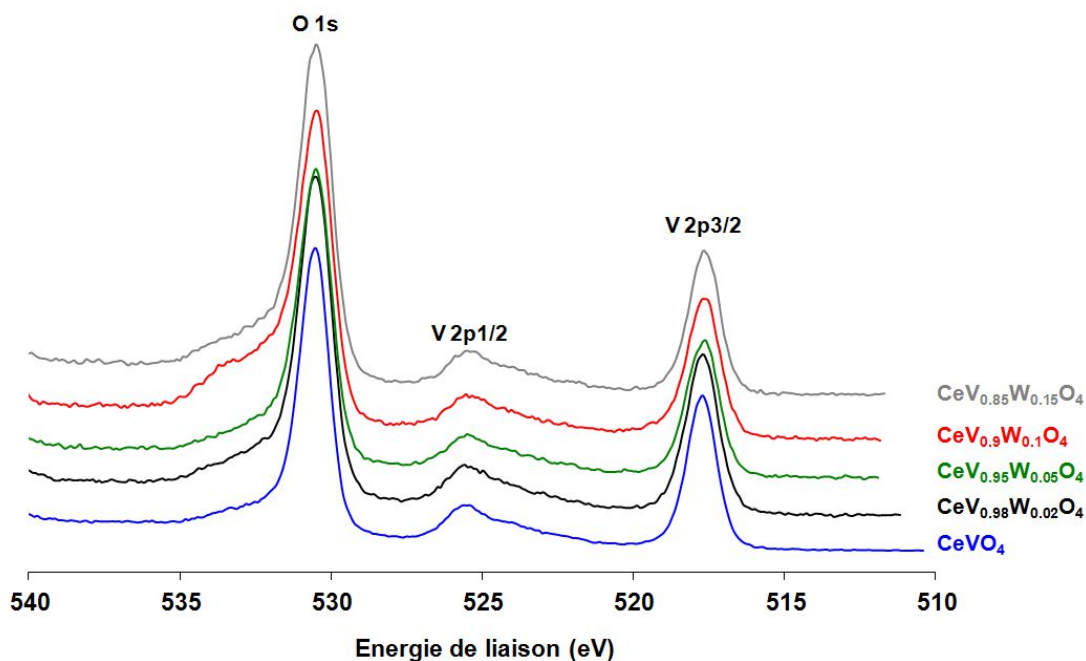


Figure 116 : spectres XPS de V 2p et O 1s des solides vieillis CeV_{1-x}W_xO₄ non vieillis.

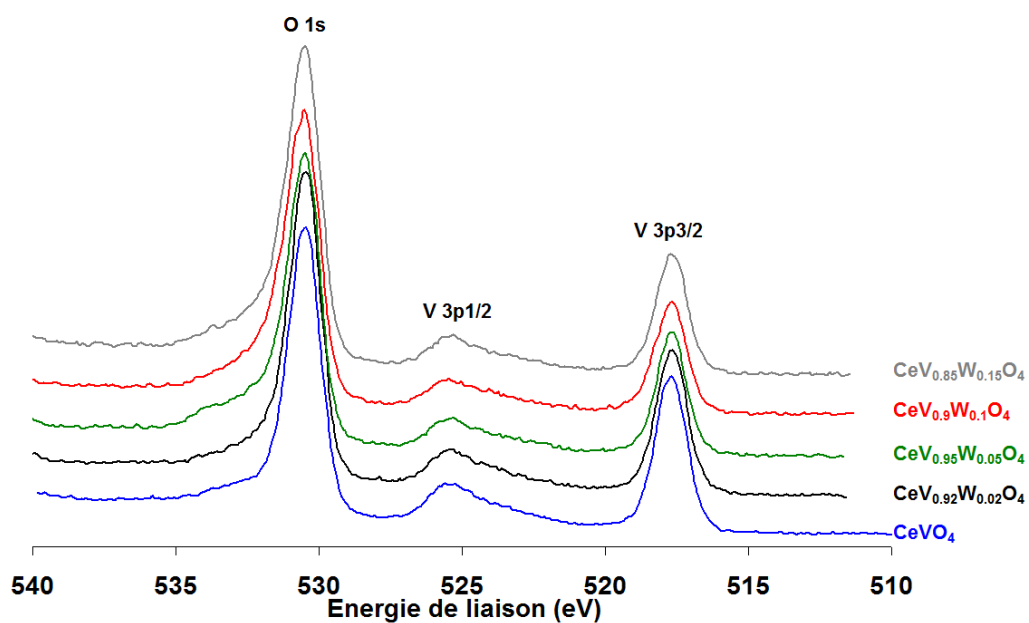


Figure 117 : spectres XPS de V 2p et O 1s des solides vieillis $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ à 600°C.

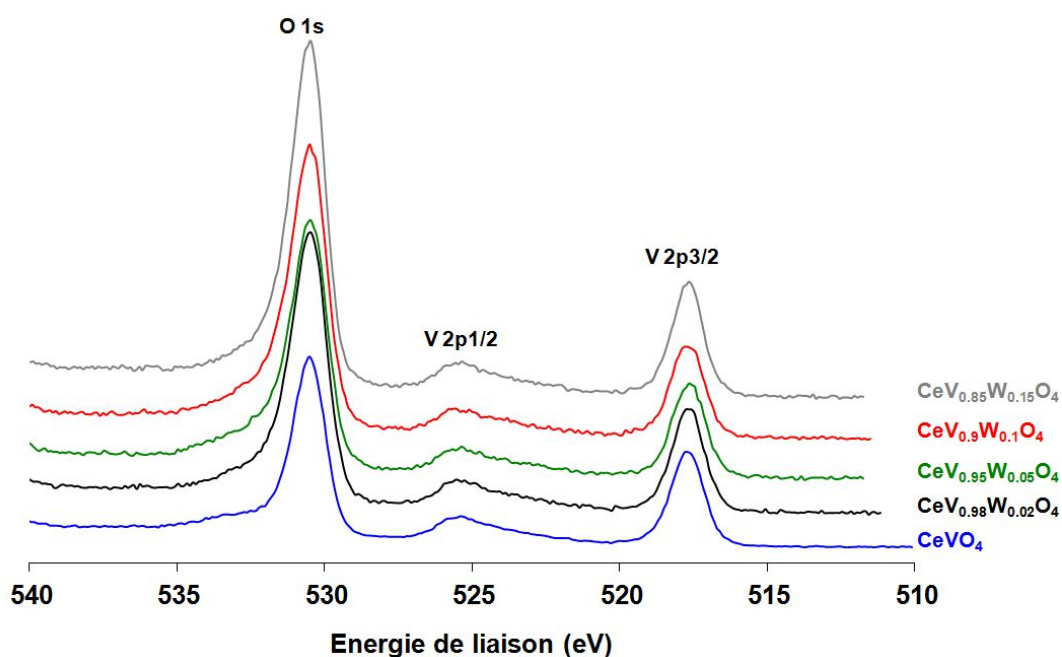


Figure 118 : spectres XPS de V 2p et O 1s des solides vieillis $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ à 850°C.

V.5.2.3. Analyse de W

L'analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman a permis de mettre en évidence différentes phases telles que WO_3 et $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ sur les échantillons vieillis contenant de fortes teneurs en tungstène.

Les photopics correspondant aux demie-orbitales $4d_{5/2}$ et $4d_{3/2}$ caractéristiques du tungstène enregistrés sur les solides substitués $CeV_{1-x}W_xO_4$ avant et après vieillissement à $600^\circ C$ et $850^\circ C$ sont reportés sur les Figure 119, Figure 120 et Figure 121. On n'observe pas d'évolution sur l'allure des spectres ni sur les énergies de liaison proche de $248,0$ eV. En outre, aucun épaulement, ni élargissement de raie n'est identifié, W serait donc stabilisé au degré oxydation +6.

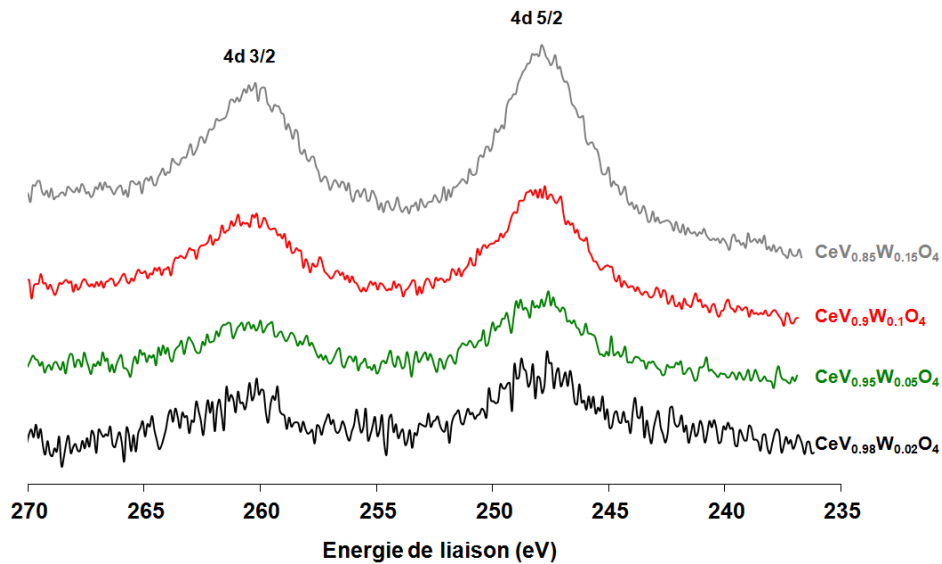


Figure 119 : spectres XPS de W 4d des catalyseurs $CeV_{1-x}W_xO_4$ non vieillis.

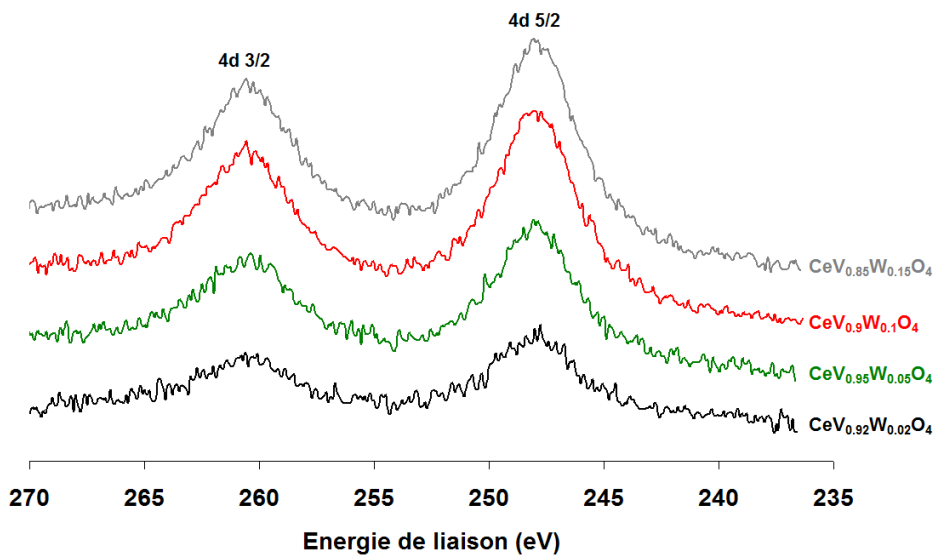


Figure 120 : spectres XPS de W 4d des catalyseurs $CeV_{1-x}W_xO_4$ vieillis à $600^\circ C$.

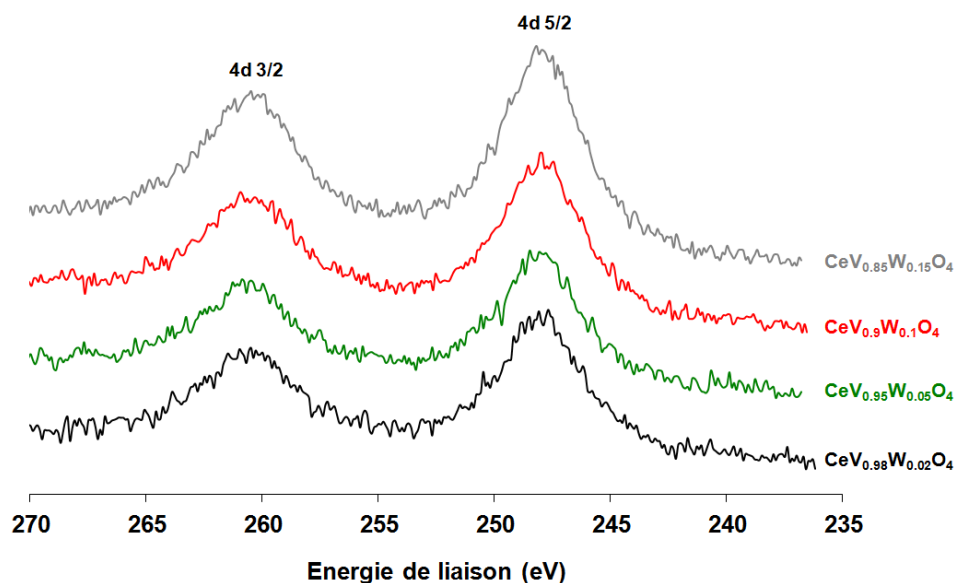


Figure 121 : spectres XPS de W 4d des catalyseurs $CeV_{1-x}W_xO_4$ vieillis à 850°C.

Tableau 27 : Energie de liaison de Ce 3d, V 2p, W 4f et pour les catalyseurs de type $CeV_{1-x}W_xO_4$.

Catalyseur	Température de vieillissement (°C)	Energie de liaison (eV)		
		Ce 3d	V 2p	W 4d
CeVO ₄	Non vieilli	883,7	517,6	
	500°C	883,3	517,6	
	600°C	883,5	517,7	
	850°C	883,5	517,7	
CeV _{0.98} W _{0.05} VO ₄	Non vieilli	883,4	517,7	247,9
	600°C	883,3	517,7	247,8
	850°C	883,3	517,7	248,0
CeV _{0.95} W _{0.05} O ₄	Non vieilli	883,4	517,6	248,0
	500°C	883,4	517,7	248,1
	600°C	883,4	517,7	248,0
	850°C	883,4	517,6	248,1
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	883,4	517,7	248,0
	600°C	883,4	517,7	248,0
	850°C	883,4	517,7	248,0
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	Non vieilli	883,3	517,7	247,9
	600°C	883,4	517,7	248,0
	850°C	883,5	517,7	247,9

V.5.2.4. Analyse semi-quantitative des solides de type $CeV_{1-x}W_xO_4$

Les concentrations relatives des éléments V, Ce et W pour les solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ vieilliss à différentes températures sont reportées dans le Tableau 28 et comparées à celles mesurées sur le solide de référence $CeVO_4$. On constate que le rapport atomique Ce/O, proche de 0,20, est stable pour les solides substitués. Conformément aux observations reportées pour $CeVO_4$, il est peu sensible à la température de vieillissement. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue sur $CeVO_4$ ($Ce/O = 0,28$) et tend vers le rapport stœchiométrique théorique compte tenu de l'erreur expérimentale. L'examen du rapport V/Ce diminue significativement sur l'ensemble des solides en deçà du rapport théorique notamment après vieillissement à 850°C. Cet enrichissement relatif en cérium est principalement dû aux fluctuations observées sur le rapport V/O.

Concernant le rapport atomique Ce^{4+}/Ce^{3+} nous avons vu qu'il dépendait pour les solides $CeVO_4$ des vitesses relatives de frittage des phases $CeVO_4$ et CeO_2 . Ceci explique correctement les variations enregistrées avec, aux faibles températures de vieillissement, une augmentation relative de la fraction en Ce^{4+} de surface due au frittage préférentiel de $CeVO_4$ et une forte diminution de ce rapport après vieillissement à 850°C lorsque CeO_2 cristallise. Pour les solides non vieilliss contenant W, le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} est deux fois plus important comparé au solide $CeVO_4$. Contrairement à $CeVO_4$ on n'observe pas d'optimum sur les valeurs prises par le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} en fonction de la température de vieillissement. On observe une augmentation progressive de ce rapport avec une valeur maximale pour le vieillissement à 850°C. Cette tendance peut s'expliquer par l'effet retardateur du tungstène sur le frittage de phase CeO_2 .

Examinons maintenant les évolutions observées sur la concentration relative de surface en tungstène notamment au cours des phases de vieillissement où la nature de l'interaction entre W, Ce et V peut évoluer au gré des reconstructions observées par DRX et spectrométrie Raman. Pour illustration, la synergie entre les espèces WO_x et CeO_2 a été observée sur solides WO_x/CeO_2 , occasionnant une réduction partielle Ce^{4+} en Ce^{3+} (15) (14). En fait on constate une augmentation progressive du rapport W/Ce pour tendre vers la valeur maximale observée sur $CeV_{0.85}W_{0.15}O_4$ proche de 0,4. Les évolutions observées sur le rapport W/Ce sur $CeV_{0.9}W_{0.1}O_4$ non vieilliss, et vieilliss à 600°C et 850°C sont singulières avec une concentration relative la plus élevée sur l'échantillon vieilliss à 600°C. Cette tendance est moins marquée sur $CeV_{0.95}W_{0.05}O_4$ et $CeV_{0.85}W_{0.15}O_4$ où le rapport se stabilise après vieillissement à 850°C. Toutefois ces observations semblent en accord avec une extraction partielle du tungstène de la structure quadratique de $CeVO_4$, une ségrégation sous forme

WO₃ pour tendre vers la formation ultime de Ce₄W₉O₃₃. Dans tous les cas le tungstène est stabilisé à un degré d'oxydation +6 et le cérium à un degré d'oxydation +3.

Tableau 28 : Composition de surface des catalyseurs de type CeV_{1-x}W_xO₄.

Catalyseur	Vieillessement (°C)	Ce/O	V/O	V/Ce	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	W/Ce
CeVO ₄	Non vieilli	0,31	0,24	0,78	0,12	
	500°C	0,27	0,27	1,03	0,22	
	600°C	0,26	0,25	0,94	0,23	
	850°C	0,29	0,24	0,82	0,12	
CeV _{0,98} W _{0,02} O ₄	Non vieilli	0,23	0,22	0,96	0,20	0,13
	600°C	0,21	0,22	1,05	0,32	0,16
	850°C	0,20	0,16	0,78	0,41	0,32
CeV _{0,95} W _{0,05} O ₄	Non vieilli	0,23	0,21	0,89	0,22	0,13
	500°C	0,21	0,20	0,95	0,33	0,16
	600°C	0,17	0,17	0,96	0,31	0,32
	850°C	0,21	0,15	0,72	0,31	0,33
CeV _{0,9} W _{0,1} O ₄	Non vieilli	0,21	0,17	0,80	0,23	0,21
	600°C	0,20	0,16	0,79	0,34	0,40
	850°C	0,20	0,14	0,68	0,48	0,36
CeV _{0,85} W _{0,15} O ₄	Non vieilli	0,20	0,17	0,86	0,22	0,27
	600°C	0,19	0,16	0,82	0,30	0,41
	850°C	0,20	0,14	0,70	0,52	0,41

Tableau 29 : Concentration en oxygène de surface des catalyseurs de type CeV_{1-x}W_xO₄.

Catalyseur	Vieillessement (°C)	V/Ce	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	W/Ce	O _α /O _β
CeVO ₄	Non vieilli	0,78	0,12		0,34
	500°C	1,03	0,22		0,27
	600°C	0,94	0,23		0,27
	850°C	0,82	0,12		0,33
CeV _{0,98} W _{0,02} O ₄	Non vieilli	0,96	0,20	0,13	0,37
	600°C	1,05	0,32	0,16	0,35
	850°C	0,78	0,41	0,32	0,38

CeV _{0.95} W _{0.05} O ₄	Non vieilli	0,89	0,22	0,13	0,35
	500°C	0,95	0,33	0,16	0,41
	600°C	0,96	0,31	0,32	0,58
	850°C	0,72	0,31	0,33	0,48
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	0,80	0,23	0,21	0,65
	600°C	0,79	0,34	0,40	0,46
	850°C	0,68	0,48	0,36	0,45
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	Non vieilli	0,86	0,22	0,27	0,46
	600°C	0,82	0,30	0,41	0,43
	850°C	0,70	0,52	0,41	0,39

La concentration en oxygène de surface et l'influence de la teneur en W et de Ce³⁺ présents en surface sur le rapport O_{α}/O_{β} sont présentées dans le Tableau 29. Précédemment nous avons montré que la concentration en lacunes anioniques dans le solide CeVO₄ semble dépendre de la proportion en Ce³⁺ en conformité avec de précédents travaux notamment ceux décrits par Huang et coll. (18). Toutefois, des évolutions contradictoires sont observées, par exemple pour les solides WO_x/CeO₂ (15) où Peng et coll. remarquent une concentration en oxygène de surface diminuant avec la teneur en W. Au contraire, Shan et son équipe (14) obtiennent un solide WO_x/CeO₂ avec environ 4 fois plus de lacunes anioniques que leur solide de référence CeO₂. Ces différences sont d'autant plus surprenantes que les solides étudiés par ces deux groupes ont été calcinés à la même température de 500°C. Les comparaisons des rapports Ce⁴⁺/Ce³⁺ et O_{α}/O_{β} , où O_{α} et O_{β} représentent les espèces oxygène de surface (chimisorbées) et de réseau respectivement, ne permettent pas d'établir des corrélations toujours explicites. Par exemple l'introduction de W n'induit pas une diminution du rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺ et corrélativement une augmentation O_{α}/O_{β} . En revanche de telles tendances peuvent être établies si on compare les solides après différents vieillissements thermiques où dans les conditions les plus sévère on observe parallèlement à l'augmentation du rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺ une décroissance du rapport O_{α}/O_{β} sur les solides à fortes teneurs en W. Il est à noter que ces évolutions ne sont pas cohérentes avec la formation en surface de Ce₄W₉O₃₃ où le cérium est stabilisé à un degré d'oxydation +3. Toutefois, ces observations contradictoires pourraient être réconciliées sur la base de l'interprétation proposée par Peng et coll. (15) pour expliquer la décroissance de lacunes anioniques qu'ils observent sur WO_x/CeO₂ contenant de fortes concentrations en tungstène. Ces auteurs suggèrent un recouvrement ou une suppression du O_{α} par WO₃. Quant au gain en oxygène de surface pour le catalyseur de la seconde équipe, leur explication est l'effet synergique du Ce et du W.

V.5.2.5.Composition de surface et globale des solides de type $CeV_{1-x}W_xO_4$

Tableau 30 : Composition de surface et massique des catalyseurs de type $CeV_{1-x}W_xO_4$.

Catalyseur	Vieillissement (°C)	V/Ce massique	V/Ce par XPS	W/Ce massique	W/Ce par XPS
CeVO ₄	Non vieilli	0,94	0,78		
	850°C	0,94	0,82		
CeV _{0.98} W _{0.02} O ₄	Non vieilli	0,87	0,96	0,02	0,13
	600°C	0,89	1,05	0,02	0,16
	850°C	0,89	0,78	0,01	0,32
CeV _{0.95} W _{0.05} O ₄	Non vieilli	0,87	0,89	0,05	0,13
	500°C	0,87	0,95	0,05	0,16
	600°C	0,87	0,96	0,05	0,32
	850°C	0,87	0,72	0,04	0,33
CeV _{0.9} W _{0.1} O ₄	Non vieilli	0,82	0,80	0,11	0,21
	600°C	0,83	0,79	0,11	0,40
	850°C	0,83	0,68	0,09	0,36
CeV _{0.85} W _{0.15} O ₄	Non vieilli	0,77	0,86	0,16	0,27
	600°C	0,79	0,82	0,17	0,41
	850°C	0,80	0,70	0,14	0,41

Le Tableau 30 confronte les concentrations relatives en W, Ce et V de surface (analyse XPS) et massiques (Spectrométrie de Fluorescence X).

Les rapports V/Ce massique et surfacique sont proches pour les solides étudiés, la différence reste inférieure à 10%, ce qui est acceptable compte tenu de l'incertitude de la spectroscopie XPS (environ 10%) et du fait que ces résultats proviennent de 2 appareils différents.

Contrairement à V/Ce, les rapports atomiques W/Ce surfaciques et massiques sont différents. En effet, la concentration relative en W de surface est supérieure à celle globale, quelque soit le solide et son vieillissement. Cet écart de concentration est d'autant plus important que la substitution du solide est faible et le vieillissement sévère (32 et 3 fois plus important pour CeV_{0.98}W_{0.02}O₄ et CeV_{0.85}W_{0.15}O₄ vieillis à 850°C respectivement).

V.5.3. Etude de l'adsorption et la thermodésorption de la pyridine

En introduction de cette étude, rappelons l'importance des propriétés acide du catalyseur en NH_3 -SCR. Même si à basse température, le pouvoir rédox du catalyseur, plutôt que son acidité, est le facteur qui semble contrôler la réactivité de la formulation catalytique, à haute température l'acidité de surface joue un rôle prépondérant dans l'adsorption et l'activation de l'ammoniac et donc gouverne l'activité du catalyseur (avec les propriétés rédox du solide) (19) (20). Nous avons examiné les propriétés acides des solides CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ non vieillis, ainsi que l'impact du vieillissement hydrothermal sur celles-ci (vieillissement à 500, 600 et 850°C) par l'adsorption de la méthode pyridine et sa thermodésorption.

La partie précédente a mis en évidence la faible acidité du solide CeVO_4 , ainsi que la densité modérée en sites acides de ce catalyseur. Cette faible concentration est d'autant plus accentuée après les vieillissements sévères à 600°C et 850°C. Il est donc attendu que l'incorporation du W induise un gain d'acidité, autant en densité qu'en force des sites acides afin d'améliorer les propriétés catalytiques, notamment à haute température de réaction.

Rappelons que les spectres FTIR enregistrés au cours de l'adsorption et la thermo-désorption de la pyridine sont caractérisés par 6 modes de vibrations principaux dans le domaine de nombre d'onde 1400-1700 cm^{-1} . Ces modes de vibration correspondent aux sites de Lewis sont situés vers 1450 (ν_{19b}), 1575 (ν_{8b}) et 1600 cm^{-1} (ν_{8a}) (21), la détection des acides de Brønsted est possible aux nombres d'ondes 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) et 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) (22). Le mode de vibration ν_{19a} (1490 cm^{-1}) est commun à l'acidité de Lewis et Brønsted.

Les Figure 122, Figure 123, Figure 124 et Figure 125 présentent les spectres IR après adsorption de la pyridine à température ambiante et désorption à différentes températures sur CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieillis à différentes températures. Il apparaît évident que la présence de W permet un gain d'acidité pour des vieillissements supérieures ou égales à 500°C. Ainsi, à l'issue de ces vieillissements, la densité en acide de Lewis augmente mais également leur force (voir Tableau 31). Il peut être remarqué pour CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ un dédoublement des sites de Lewis. Ces observations sont probablement à relier à l'existence de plusieurs sites d'adsorption de la pyridine (23).

Ces figures montrent également une densification de l'acidité de Brønsted (et de leur force) apporté par le W après vieillissement à 500°C (quantification disponible dans le Tableau 32). Ce résultat est attendu, la présence de tungstate supporté sur cériine est connue pour apporter une acidité de Brønsted notable alors que la cériine non dopé présente

une acidité presque exclusivement de Lewis (15). Cette acidité est toujours présente après un traitement hydrothermal à 600°C (contrairement à CeVO_4). Le Tableau 32 informe d'une perte des deux tiers des sites de Brönsted à l'issue de ce vieillissement.

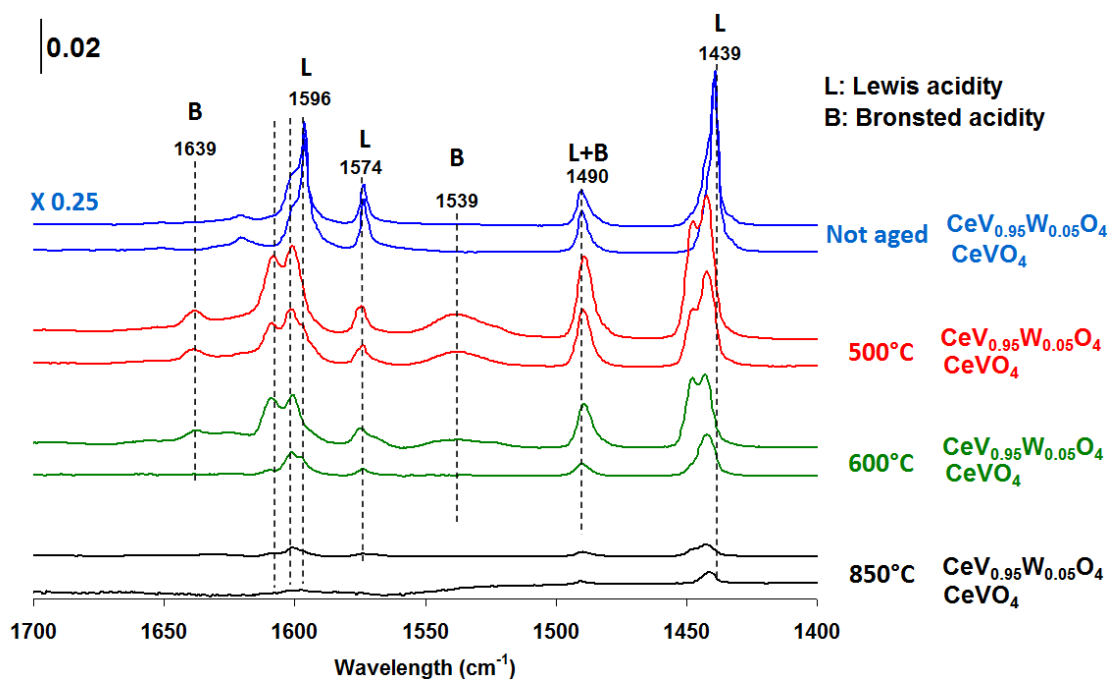


Figure 122 : Adsorption de la pyridine sur CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieilli à différentes températures après désorption à 25°C.

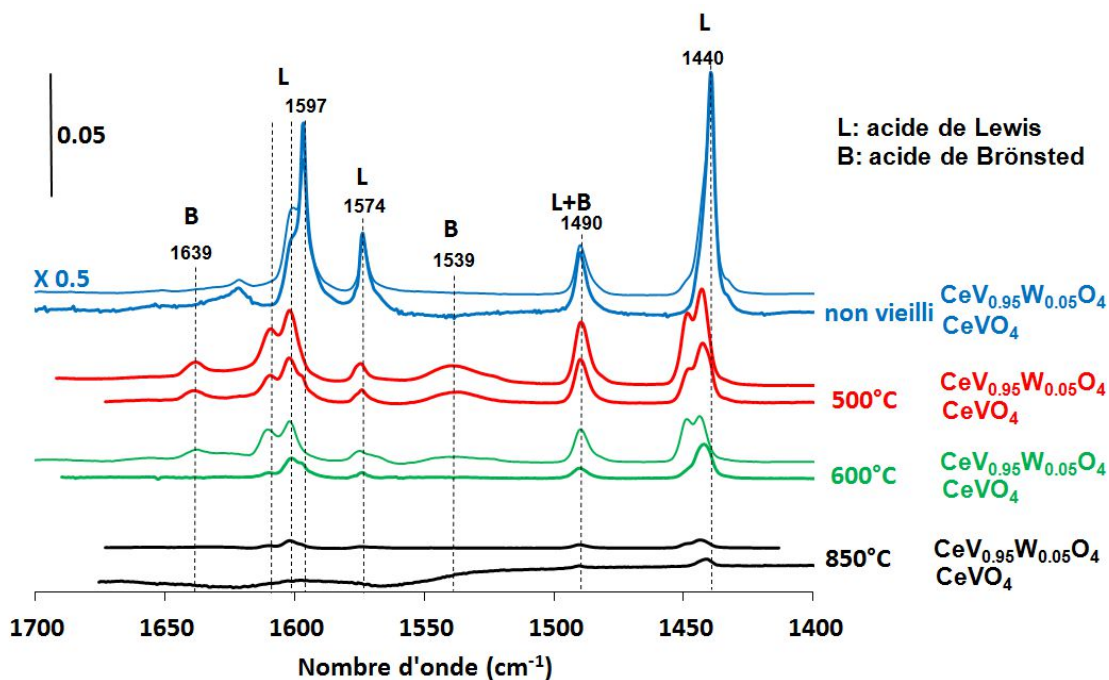


Figure 123 : Adsorption de la pyridine sur CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieilli à différentes températures après désorption à 50°C .

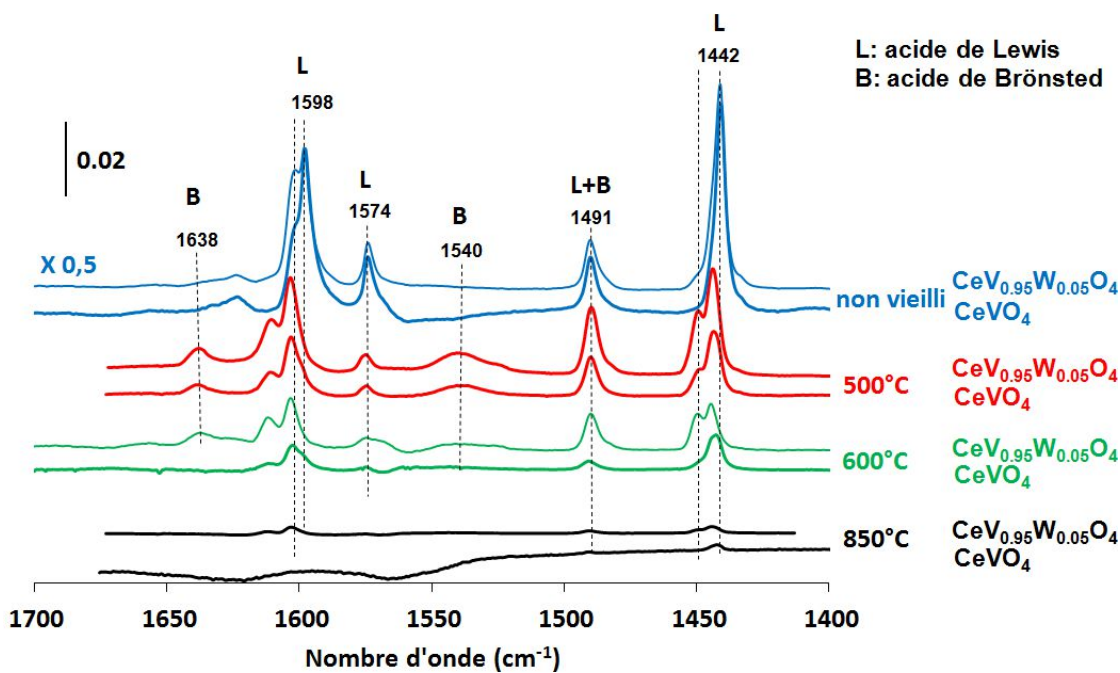


Figure 124 : Adsorption de la pyridine sur CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieilli à différentes températures après désorption à 100°C .

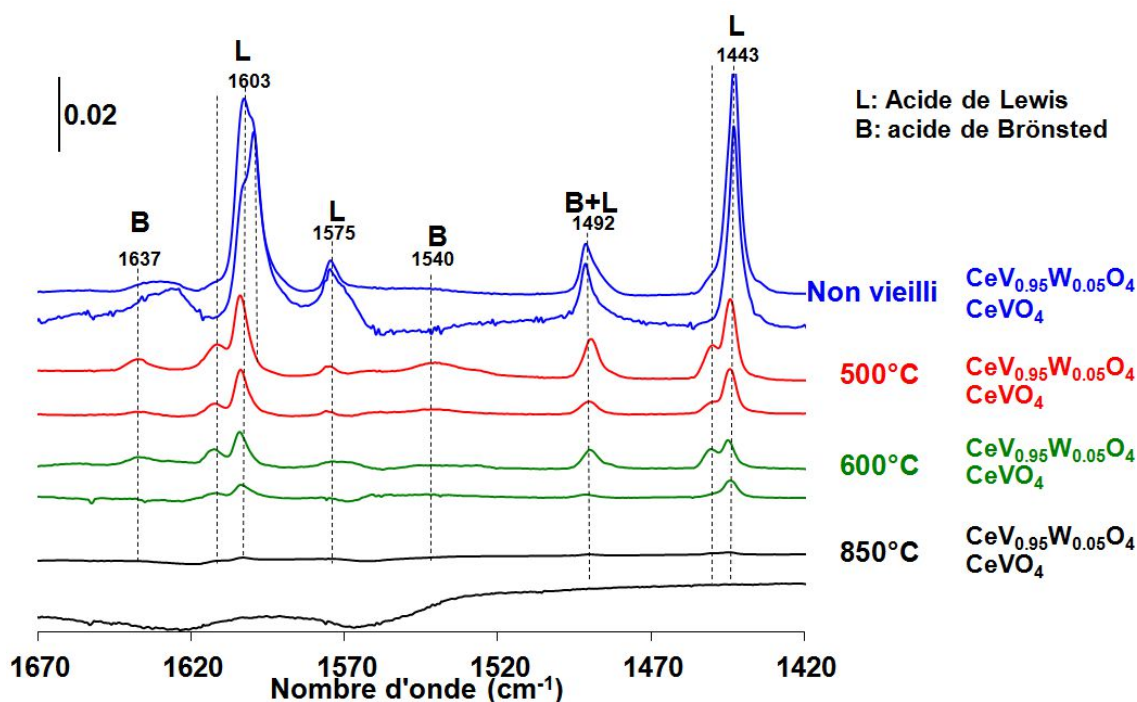


Figure 125 : Adsorption de la pyridine sur CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieilli à différentes températures après désorption à 150°C .

Tableau 31 : quantité d'acide de Lewis ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) selon la température de désorption de la pyridine pour CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieillis sous différentes conditions.

Solide	Vieillessement	Température de désorption					
		25°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
CeVO_4	Non vieilli	178,1	155,4	92,6	40,2	7,5	
	500°C	45,9	33,2	20,7	10,1	3,0	
	600°C	17,0	16,2	10,0	4,1	0,6	
	850°C	4,2	2,6	1,2	0,0	0,0	
$\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$	Non vieilli	164,3	144,4	96,5	51,3	18,2	5,2
	500°C	76,3	55,6	36,1	22,6	11,3	3,3
	600°C	40,9	28,9	16,0	8,6	3,5	0,8
	850°C	5,9	3,8	1,9	0,6	0,1	0,0

Tableau 32 : quantité d'acide de Brønsted ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) selon la température de désorption de la pyridine pour CeVO_4 et $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieillis sous différentes conditions.

Solide	Vieillissement	Température de désorption				
		25°C	50°C	100°C	150°C	200°C
CeVO ₄	500°C	11,4	10,2	4,7	1,6	0,0
	600°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CeV _{0.95} W _{0.05} O ₄	500°C	30,6	27,2	18,9	10,3	4,1
	600°C	10,1	8,5	6,7	3,0	0,0

V.6.Discussion

Ce chapitre a mis en évidence l'impact important de l'ajout de tungstène sur les propriétés physicochimiques de CeVO₄. Les conditions de préparation sont les mêmes que celles adoptées précédemment pour les solides CeV. On constate comme précédemment une sous-stœchiométrie en vanadium et la formation d'une phase CeO₂ minoritaire. L'analyse DRX met en évidence la présence d'une phase mixte supplémentaire Ce₄W₉O₃₃. La présence de tungstène influe sur la cinétique de frittage de CeVO₄ en ralentissant celui-ci. De même, le tungstène retarde l'agglomération de CeO₂. Notons néanmoins que l'ajout de tungstène ne s'accompagne pas d'un gain significatif de surface spécifique après vieillissement à 850°C.

L'introduction du tungstène agit également sur la réductibilité du solide. La réduction massique de la phase CeVO₄ opère à plus haute température après substitution par W. Toutefois, comme précédemment, les observations essentielles apparaissent aux faibles températures. On observe un pic de faible intensité au-delà de 580°C attribué à la réduction d'espèces VO_x. Il est intéressant de noter le déplacement du maximum de température pour des compositions en tungstène $x < 0,1$. Cette tendance pourrait traduire une interaction spécifique du vanadium en surface. En revanche, cette corrélation disparaît pour des teneurs $x \geq 0,1$. Un pic supplémentaire apparaît à des températures inférieures à 560°C pouvant résulter de la réduction d'oxydes de tungstène WO_x ségrégués. Cette ségrégation de tungstène en surface est mise en évidence par spectroscopie XPS, le rapport atomique W/Ce tend vers une valeur proche de 0,4 pour des teneurs en tungstène introduites croissantes. Quant au rapport V/Ce, son évolution attendue devrait traduire la sensibilité relative au frittage de la phase CeVO₄ par rapport à CeO₂. Nous avons vu à la partie précédente qu'effectivement un vieillissement entraîne pour des températures de

vieillissement supérieures ou égales à 600°C une diminution de ce rapport qui tend par la suite à se stabiliser lors du frittage de la phase CeO₂ à 850°C. Pour des températures de vieillissement inférieures, un optimum V/Ce est observé qui met bien en évidence la ségrégation de VO_x. Cet optimum persiste, en particulier aux faibles teneurs en W pour un vieillissement à 600°C qui pourrait être relié à une plus grande stabilisation de ces espèces grâce au concours du tungstène. Enfin, pour un vieillissement à 850°C, on constate une augmentation du rapport Ce⁴⁺/Ce³⁺ qui est conforme à une meilleure résistance au frittage de la phase CeO₂.

L'étude de l'adsorption de la pyridine confirme les tendances observées par spectroscopie XPS. L'examen des spectres IR montre que la bande à 1540cm⁻¹ attribuée à la présence de sites de Brønsted persiste après vieillissement à 600°C. Ceci montre une stabilisation de ces sites après ajout du tungstène précédemment attribué à la présence de VO_x de surface. La formation de structures mixtes V-O-W pourrait être à l'origine de ces observations.

V.7. Références

1. L. Jian, C.M. Wayman, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 803
2. M.A. Laguna-Bercero, R. Bayliss et S.J. Skinner, Solid State Ionics 262 (2014) 298-302
3. A.S. Mamede, E. Payen, P. Grange, G. Poncelet, A. Ion, M. Alifanti et V.I. Pârvulescu, Journal of Catalysis, volume 223, issue 1, April 2004, pages 1-12
4. F. Liu, H. He, C. Zhang, Z. Feng, L. Zheng, Y. Xie and T. Hu, Appl. Catal., B, 2010, 96, 408
5. E. Shoko, M.F. Smith, R. H. Mckenzie, J. Phys. Condens. Matter. 2010, Jun. 9 ; 22 (22) : 223201 doi : 10.1088/0953-8984/22/22/223201
6. Z. Wu, R. Jin, Y. Liu, H. Wang, Catal. Commun. 9 (2008) 2217
7. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, Appl. Catal. B : Environ. 32 (2001) 195
8. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi et C. Zhang, Chem. Commun., 2011, 47, 8046-8048

9. Z. Ma, D. Weng, X. Wu, Z. Si, *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24 (7) 1305-1316
10. Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. Meyer et S.H. Overbury, *Langmuir* 2010, 26, 16595-16606
11. Y. Shen, Y. Huang, S. Zheng, X. Guo, Z.-X. Chen, L. Peng et W. Ding, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6189-6194
12. C.V.S Reddy, K.-I. Park, S. Mho, I.-H. Yeo et S.-M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008, vol. 29, No. 10, 2061-2064
13. E. Valova, J. Georgieva, S. Arnyanov, S. Sotiropoulos, A. Hubin, K. Baert et M. Raes, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (5) D309-D315 (2010)
14. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi et C. Zhang, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8046-8048
15. Y. Peng, K. Li et J. Li, *Applied catalysis B Environmental* 2013, 140-141, 483-492
16. M.B. Bellaki, T. Baidya, C. Shivakumara, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, G. Madras, *Appl. Catal. B : Environmental* : 84 (2008) 474-481
17. Y. Peng, C. Wang, Y. Peng et J. Li, *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 538-546
18. H. Huang, Y. Gu, J. Zhao et X. Wang, *Journal of Catalysis* 326 (2015) 54-68
19. L. Alemani, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, *J. Catal.* 155 (1995) 117
20. L. Lietti, P. Forzatti, F. Berti, *Catal. Lett.* 41 (1996) 35
21. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 723-736
22. J. Goscianska, M. Ziolek, E. Gibson et M. Daturi, *Catalysis Today* 152 (2010) 33-41
23. J. M. G. Amores, V. S. Escibano, M. Daturi et G. Busca, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6 (5), 879-886

CHAPITRE II : Performances catalytiques des oxydes mixtes $CeV_{1-x}W_xO_4$ en réduction sélective des NO_x par l'ammoniac

V.1. Introduction

$CeVO_4$ présente une faible résistance au frittage lors du vieillissement thermique et des performances limitées notamment en conditions NO_2 -SCR et Standard-SCR. Ses propriétés acides disparaissent quasi-complètement après un vieillissement à $850^\circ C$ et sa fonction rédox est également fortement altérée. Il s'agit dans ce chapitre d'évaluer l'impact des changements structuraux et de composition de surface, induits par l'ajout de tungstène, sur les propriétés catalytiques. Le chapitre précédent a mis en évidence les propriétés physico-chimiques intéressantes apportées par la substitution partielle du V par W dans $CeVO_4$. L'introduction de tungstène retarde les processus de frittage et entraîne des évolutions de compositions de surface significatives avec un enrichissement superficiel en tungstène par rapport au vanadium. Il n'augmente pas notablement la capacité d'adsorption d'ammoniac mais modifie les distributions des sites acides avec une proportion plus importantes de sites de Brønsted même si les sites de Lewis restent prépondérants à la surface. Il s'agira dans ce chapitre d'examiner si de telles modifications améliorent les performances catalytiques des catalyseurs mono-substitués $CeV_{1-x}W_xO_4$, vieillis à $600^\circ C$, $850^\circ C$ et $950^\circ C$ dans les conditions opératoire définies précédemment : -Fast, - Standard et - NO_2 -SCR.

V.2. Conditions d'étude de la réaction

Après chaque étape de vieillissement (5h/ 10% H_2O + air), les performances catalytiques sont évaluées en TPR dans les trois mélanges réactionnels correspondant aux rapports molaires $NO/NO_x=1/2$, $3/10$ et $9/10$, (avec $NO_x=NH_3=400ppm$, 10% CO_2 et H_2O et 8% O_2) de $200^\circ C$ à $550^\circ C$ ($GHSV=250000mL.h^{-1}.g^{-1}$).

Suivant la même procédure, l'activité catalytique sera évaluée après un vieillissement hydrothermal à 850°C dans les conditions opératoires définies précédemment.

Le dispositif utilisé pour la détection et la quantification des réactifs et produits est composé uniquement d'une μ GC (quantification de N_2 et N_2O) pour les solides substitués $Ce_{1-x}W_xO_4$. Il ne sera donc pas possible d'évaluer l'impact de l'oxydation de l'ammoniac en NO. La Figure 126 schématise le protocole suivi pour l'étude de la réaction.

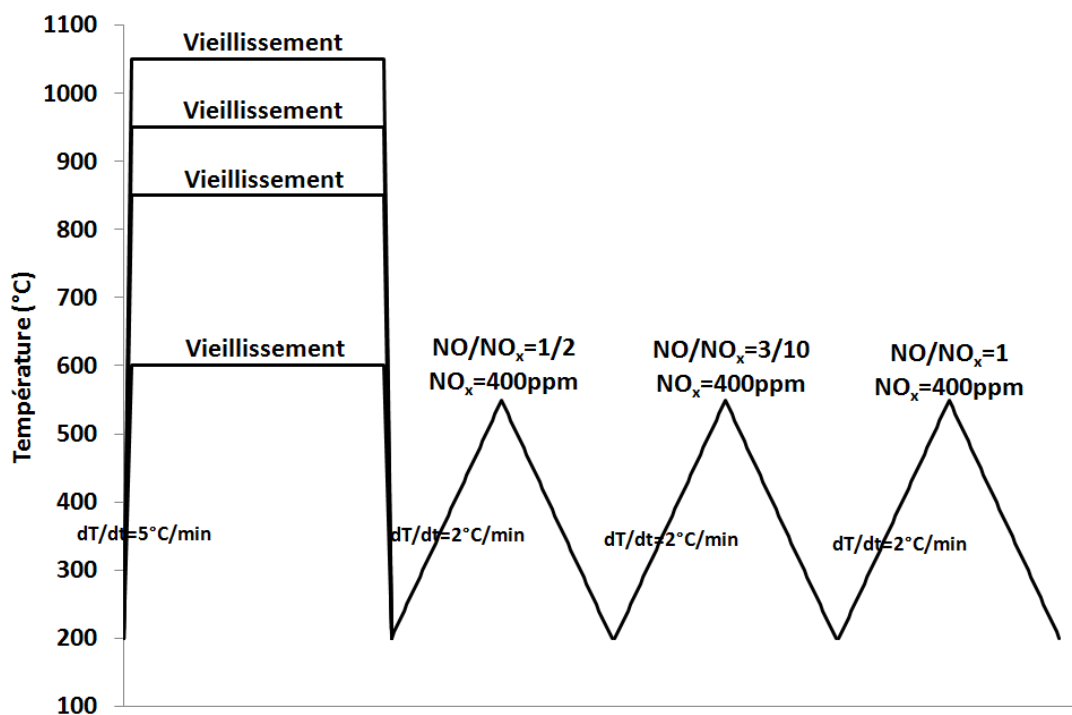


Figure 126 : Cycle catalytique utilisé pour l'étude des performances en NH₃-SCR des catalyseurs CeV_{1-x}W_xO₄.

V.3. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 600°C

V.3.1. Etude de la SCR en condition « fast » : NO/NO_x = 0,5

En conditions Fast-SCR, un mélange équimolaire en NO et NO₂ est introduit dans le réacteur. Ces conditions sont obtenues dans un système de post-traitement à condition d'oxyder une fraction de NO en NO₂ sur un DOC (Diesel Oxydative Catalyst) situé en amont du catalyseur SCR [Éq.71]. La Figure 127 illustre l'influence du degré de substitution du

vanadium par le tungstène dans $CeVO_4$ sur les profils de conversion des NO_x en fonction de la température.

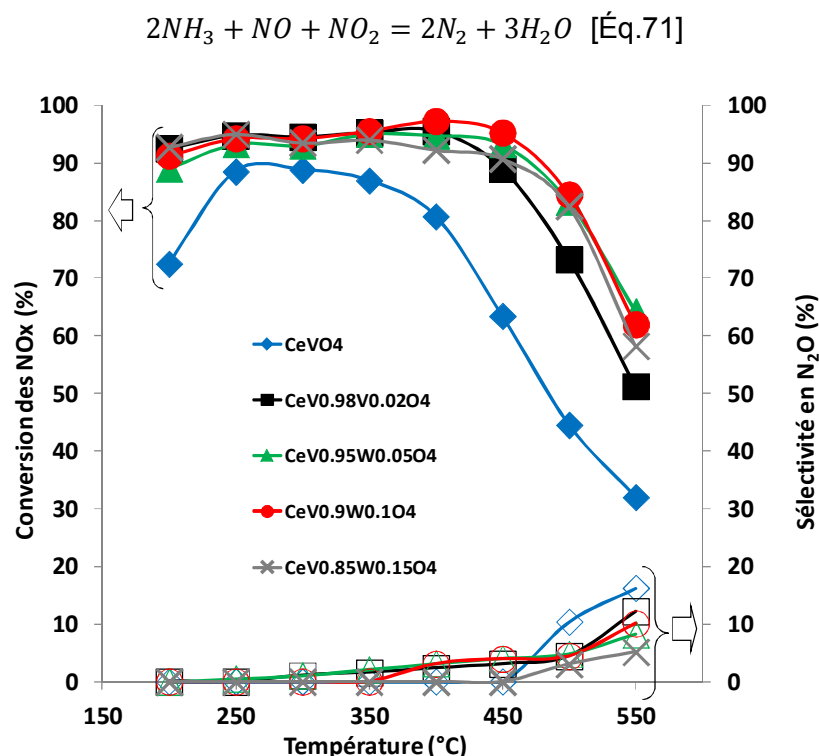
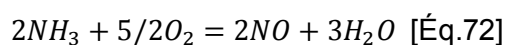


Figure 127 : Conversion des NO_x et sélectivité en N_2O des catalyseurs de type $CeV_{1-x}W_xO_4$ en condition fast-SCR.

Quel que soit le degré de substitution, le tungstène améliore significativement l'activité en conversion de NO et la sélectivité avec une proportion de N_2O formé inférieure par rapport au solide $CeVO_4$. L'oxydation préférentielle de l'ammoniac à haute température est également retardée [Éq.72].

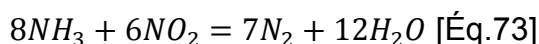


L'examen des courbes de conversion sur $CeV_{1-x}W_xO_4$ montre qu'au-delà d'une composition en tungstène $x > 0,02$ l'activité en conversion de NO n'évolue plus de façon significative. Notons que les solides substitués présentent une activité maximale dès les faibles températures à partir de $200^\circ C$ contrairement au solide $CeVO_4$.

L'ensemble de ces observations ont été précédemment décrites sur V_2O_5/TiO_2 , la présence de WO_x permet d'éviter l'oxydation excessive de NH_3 en NO par les oxydes de vanadium et d'élargir la fenêtre de conversion à basse et haute température (1).

V.3.2. Etude de la SCR en condition « NO₂ » : NO/NO_x = 3/10

En présence d'un excès de dioxyde d'azote dans le mélange réactionnel, la réaction de NO₂-SCR prédomine [Éq.73]. Nous avons montré sur CeVO₄ que cette réaction est plus lente par comparaison aux conditions fast-SCR en particulier à basse température.



Les courbes de conversion des solides CeV_{1-x}W_xO₄ en conditions NO₂-SCR après un vieillissement hydrothermal à 600°C sont présentées dans la Figure 128.

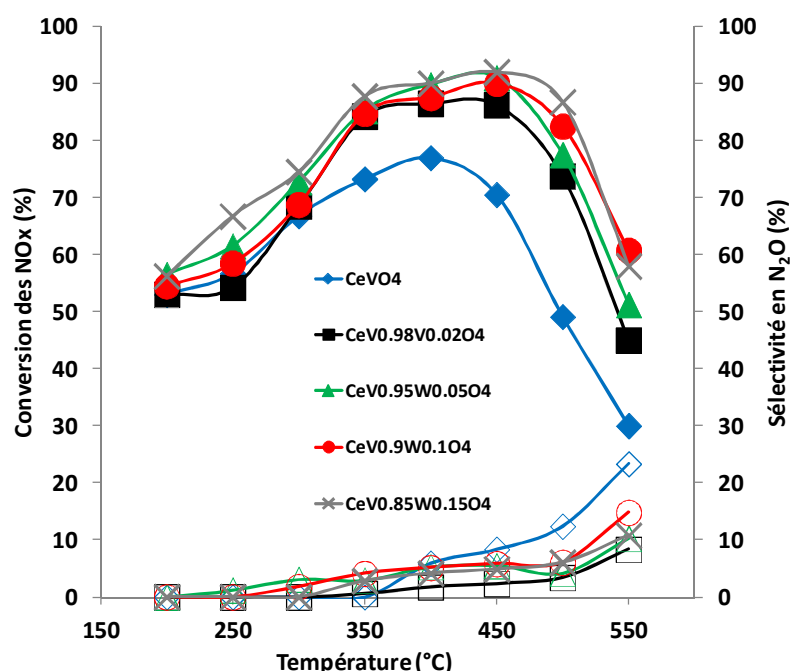


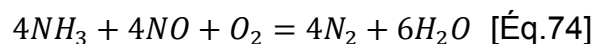
Figure 128 : Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O des catalyseurs de type CeV_{1-x}W_xO₄ en condition NO₂-SCR.

Deux régimes de conversion peuvent être distingués. Pour des températures inférieures à 250°C, l'influence de l'ajout de tungstène n'apparaît pas significative. En revanche elle le devient pour des températures au-delà de 300°C avec un gain significatif en conversion de NO_x sur CeV_{1-x}W_xO₄. Notons que la comparaison des performances des catalyseurs CeV_{1-x}W_xO₄ aboutit à des conclusions différentes de celles extraites des mesures en fast-SCR. En effet, le catalyseur le plus actif et le plus sélectif, aboutissant à un rendement maximal sur l'intégralité du domaine de température, est CeV_{0,85}W_{0,15}O₄. Quant au catalyseur CeV_{0,9}W_{0,1}O₄, son activité à basse température est plus faible et il produit N₂O en plus grande proportion.

Finalement la comparaison des courbes enregistrées en conditions fast- et NO₂-SCR montre des disparités de comportement catalytique uniquement à basse température. On retrouve d'ailleurs le même type de comportement sur le catalyseur de référence « oxydes mixtes » alors que la référence « zéolite » est beaucoup plus active en deçà de 300°C.

V.3.3. Etude de la SCR en condition « standard » : NO/NO_x = 1

Pour un mélange comprenant exclusivement du monoxyde d'azote, l'élimination de NO se fait via la réaction de Standard-SCR [Éq.74]. L'efficacité catalytique des solides CeV_{1-x}W_xO₄, vieilli à 600°C, dans ces conditions opératoires, est présentée dans la Figure 129. On constate que ces conditions sont les moins favorables avec des niveaux de conversion inférieurs à ceux enregistrés en fast- et NO₂-SCR sur l'ensemble du domaine de température. Remarquons néanmoins quelques similitudes dans le comportement catalytique à des températures inférieures à 250°C en conditions NO₂-SCR. On observe dans ce domaine de température une faible sensibilité à la présence de tungstène. En revanche à haute température un effet significatif est observé. Notons que ces conditions opératoires ne sont pas propices à la formation de N₂O. A haute température, on observe la même tendance qu'en fast-SCR avec peu d'évolution d'activité en conversion des NO_x pour des teneurs atomiques en W > 0,02.



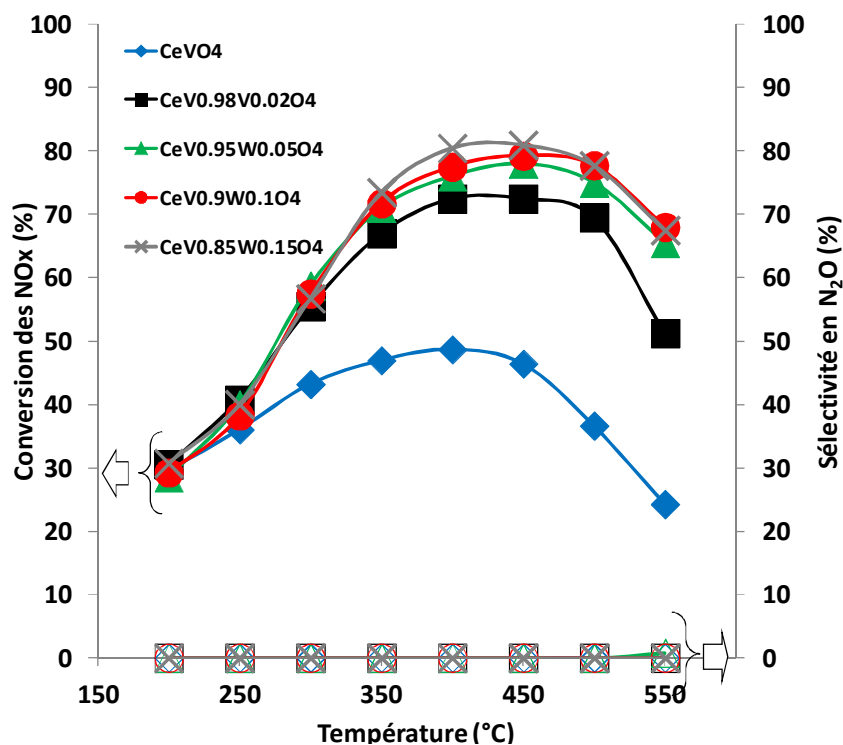


Figure 129 : Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O des catalyseurs de type CeV_{1-x}W_xO₄ en condition standard-SCR.

En résumé, la substitution de V par le W présente un intérêt notable en fast- et standard-SCR dès les faibles teneurs en tungstène (2% et au-delà). Pour les conditions NO₂-SCR, les catalyseurs les plus substitués en W présentent les meilleures performances. En fait, la composition $x = 0,05$ pourrait être considérée comme optimale dans l'optique d'étudier la résistance de ce solide au vieillissement hydrothermal.

V.3.4. Comparaison de l'activité de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ avec le catalyseur de référence « oxydes mixtes » après un vieillissement hydrothermal à 600°C.

Nous proposons de comparer les performances catalytiques de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ et de la référence « oxydes mixtes » synthétisée par Solvay après un même vieillissement à 600°C. La référence « zéolite » a été a priori exclue car cette famille de catalyseurs présente des propriétés physicochimiques très différentes des deux autres catalyseurs. Le rendement en N₂ formé sur ces deux solides a ainsi été étudié en conditions fast, NO₂ et standard-SCR (Figure 130).

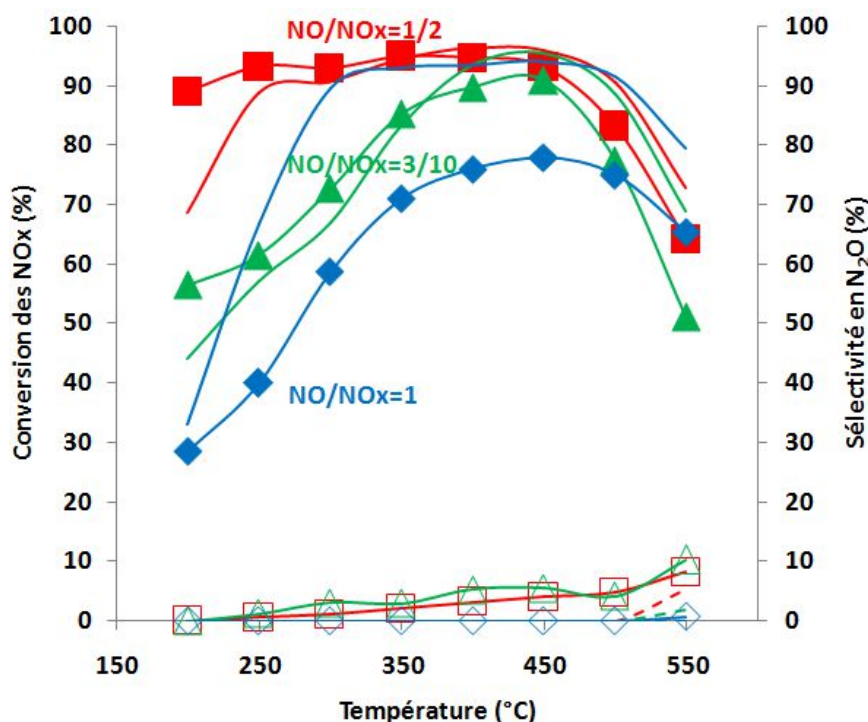


Figure 130: Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ (trait avec symbole plein et vide respectivement) et de la référence « oxyde » (trait sans symbole et trait hachuré respectivement).

En condition fast-SCR, CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ est plus actif que la référence « oxydes mixtes » à basse température (89% contre 70% de NO_x convertis à 200°C). De 250°C à 450°C les 2 catalyseurs convertissent les NO_x à hauteur de 92%. Au-delà de 450°C, CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ et la référence « oxydes mixtes » perdent partiellement leurs activités SCR en raison de l'oxydation préférentielle de l'ammoniac. Notons le comportement sélectif supérieur de la référence « oxydes mixtes » qui ne produit quasiment pas N₂O. En revanche, le catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ présente environ 3% de sélectivité de formation de N₂O entre 200 à 500°C, correspondant à 12 ppm de N₂O.

En conditions NO₂-SCR, les conversions mesurées sur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ sont supérieures à celles du solide « oxydes mixtes » jusqu'à 350°C. Au-delà de cette température la tendance s'inverse avec des conversions en NO_x mesurées à 550°C égales à 70% et 50% respectivement sur la référence « oxydes mixtes » et le solide CeV_{0.95}W_{0.05}O₄. La sélectivité en N₂O reste inférieure à 3% sur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ pour des températures comprises entre 200 et 500°C et toujours négligeable sur la référence « oxyde mixte ».

Les évolutions les plus significatives sont observées en conditions standard-SCR. En effet, si la conversion maximale sur la référence « oxydes mixtes » atteint une valeur proche

de 90% entre 300 et 500°C, les niveaux de conversion revendiqués par $CeV_{0.95}W_{0.05}O_4$ sont nettement plus modestes, proches de 75% sur une fenêtre de fonctionnement beaucoup plus étroite, entre 400 et 500°C. Ces deux catalyseurs sont totalement sélectifs en N_2 sur l'intégralité du domaine de température étudié.

Pour résumer, les performances catalytiques du catalyseur $CeV_{0.95}W_{0.05}O_4$ vieillis à 600°C sont inférieures à celle du catalyseur « oxydes mixtes » pour $NO/NO_x=1$. Pour les rapports atomiques $NO/NO_x=1/2$ et $NO/NO_x=3/10$, l'activité du catalyseur « oxydes mixtes » et $CeV_{0.95}W_{0.05}O_4$ sont proches.

V.4. Activité catalytique des catalyseurs après un vieillissement hydrothermal à 850°C

V.4.1. Etude de la SCR en conditions « fast » : $NO/NO_x = 0,5$

Les profils de conversion des NO_x en fonction de la température enregistrés sur les solides $CeV_{1-x}W_xO_4$ sont comparés dans la Figure 131.

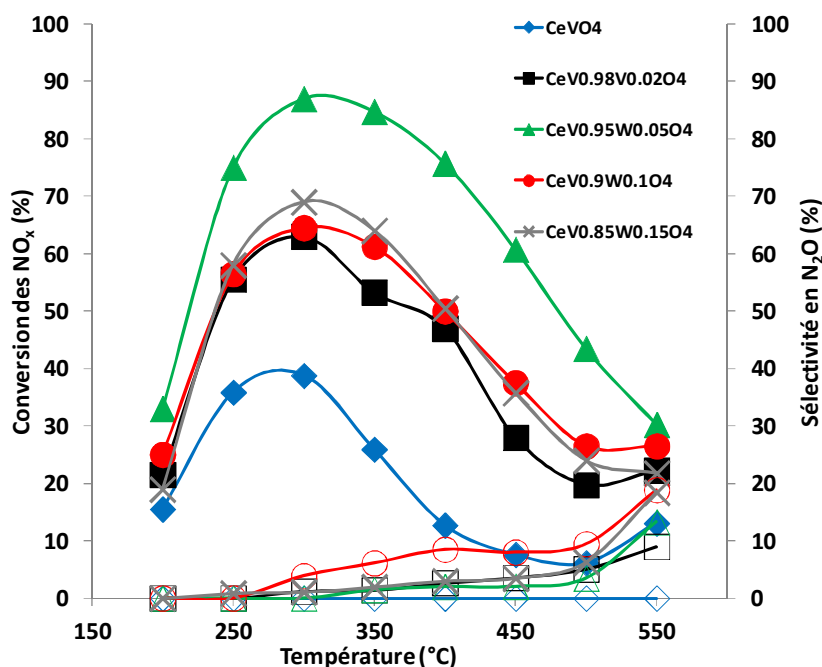


Figure 131 : Conversion des NO_x et sélectivité en N_2O des catalyseurs de type $CeV_{1-x}W_xO_4$ en condition fast-SCR après vieillissement hydrothermal à 850°C

Comme précédemment, on observe sur les catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 850°C une activité très supérieure en conversion des NO_x comparé à CeVO_4 vieillis dans les mêmes conditions de température. La comparaison avec les performances des solides vieillis à 600°C montre une perte d'activité aux basses et hautes températures liées à une dégradation de la fonction redox. Aux basses températures, la vitesse d'oxydation de NO en NO_2 plus lente pourrait expliquer le déclin d'activité en conversion de NO en N_2 . A haute température, des contraintes thermodynamiques sont à prendre en considération pour la réaction NO/NO_2 . Toutefois, le déclin d'activité s'explique sans doute par une oxydation plus rapide de l'ammoniac en NO . Il est intéressant de noter qu'au-delà de 475°C une légère augmentation de la conversion de NO est observée principalement pour les compositions $x = 0,02; 0,1$ et $0,15$. Cette tendance a déjà été décrite dans le cas du solide CeVO_4 , ce gain de conversion pouvant être expliqué par l'oxydation de NH_3 en N_2 plutôt qu'en NO .

Nous pouvons déduire la séquence d'activité suivante à partir des conversions maximum mesurées à 300°C : CeVO_4 (38%) < $\text{CeV}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_4 \sim \text{CeV}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_4$ (62%) < $\text{CeV}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$ (67%) < $\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$ (0,85). Clairement un optimum d'activité apparaît pour la composition $x = 0,05$. $\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$ présente plus de 70% de conversion entre 250 et 450°C , cette conversion atteint même 85% à $300\text{-}350^\circ\text{C}$, soit une formation en N_2 environ deux fois supérieure à celle de CeVO_4 et 20% supérieure de celles des autres catalyseurs sur ce domaine de température.

Concernant la sélectivité en N_2O , celle-ci est nulle pour CeVO_4 , de même pour les autres catalyseurs dans le domaine de température $200\text{-}250^\circ\text{C}$. La sélectivité en N_2O reste inférieure à 5% jusqu'à 500°C pour l'ensemble des solides substitués. On note toutefois que $\text{CeV}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_4$ présente 10% de N_2O de 300 à 500°C .

Le rendement en N_2 formé, plus important pour les solides substitués est probablement corrélé à leur surface spécifique plus élevée. Par exemple la conversion supérieure est mesurée sur $\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$ présentant la surface spécifique la plus grande. Toutefois, il est important de remarquer qu'il n'y a pas de corrélation claire entre la surface spécifique et l'activité mesurée au maximum de conversion de NO . La composition de surface et sans doute la nature de l'interaction entre les espèces vanadates et tungstates sont à prendre en considération dans la définition des propriétés catalytiques.

V.4.2. Etude de la SCR en conditions « $\text{NO}_2\text{-SCR}$ » : $\text{NO}/\text{NO}_x = 3/10$

Les performances catalytiques des catalyseurs de type $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ en condition $\text{NO}_2\text{-SCR}$ après vieillissement hydrothermal à 850°C sont illustrées dans la Figure 132.

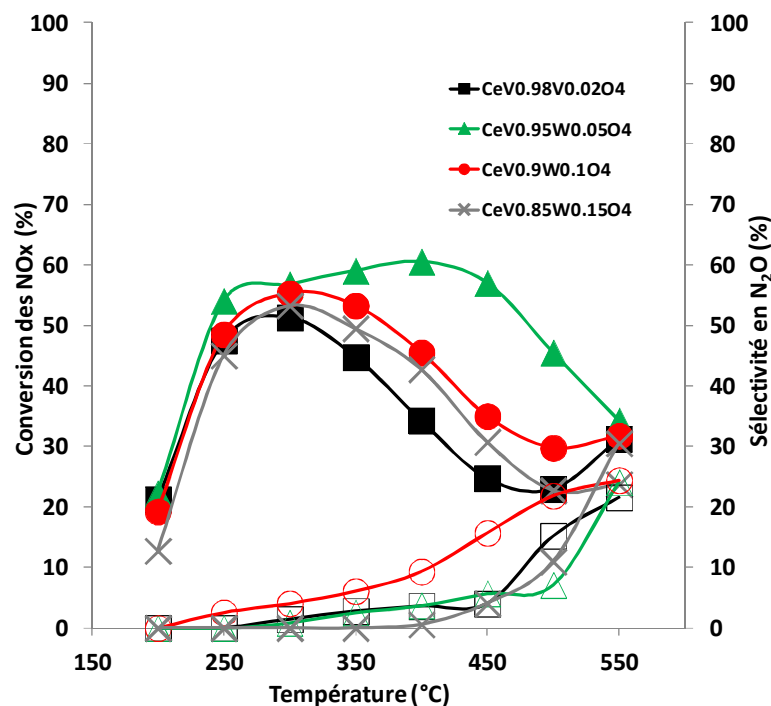


Figure 132 : Conversion des NO_x et sélectivité en N_2O des catalyseurs de type $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ en condition $\text{NO}_2\text{-SCR}$ après vieillissement hydrothermal à 850°C

Rappelons les caractéristiques particulières, inhérentes à cette composition, où deux régimes de conversion ont été mis en évidence en deçà et au-delà de 300°C sur $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600°C . On constate qu'un vieillissement des catalyseurs à 850°C altère profondément leurs performances catalytiques dans ces deux régimes de fonctionnement. Néanmoins, cette désactivation semble davantage perturber le domaine de conversion à haute température. L'oxydation de l'ammoniac en NO semble plus rapide par rapport aux solides vieillis à 600°C avec, corrélativement, une proportion de N_2O formée plus importante sur l'ensemble des solides. Notons la même tendance que précédemment avec un regain d'activité au-delà de 550°C pour les compositions en tungstène $x = 0,02; 0,1$ et $0,15$ dû à une oxydation de l'ammoniac en N_2 .

Dans cette série, $\text{CeV}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_4$ présente une sélectivité en N_2O supérieure aux autres catalyseurs surtout dès 400°C avec 10% en sélectivité, 15 et 20% à 450°C et $500\text{-}550^\circ\text{C}$ respectivement.

Le catalyseur le moins substitué ($\text{CeV}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_4$) est capable de convertir les NO_x à 45% entre 250 et 350°C avec un maximum de 51% à 300°C. Au-delà, la conversion des NO_x baisse progressivement pour atteindre 31% à 550°C. Une substitution à 10 ou 15% en W a peu d'effets sur l'activité. On peut tout de même noter une conversion des NO_x 5 à 10% supérieure à celle de $\text{CeV}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_4$ sur le domaine de température 350-450°C. Comme pour les conditions fast-SCR, $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ est le catalyseur le plus performant de la série avec notamment un domaine d'activité étendu (plus de 55% de N_2 formé de 250 à 450°C).

V.4.3. Etude de la SCR en conditions « standard » : $\text{NO}/\text{NO}_x = 1$

Les courbes de conversion des NO_x en fonction de la température sur les catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 850°C sont présentées dans la Figure 133.

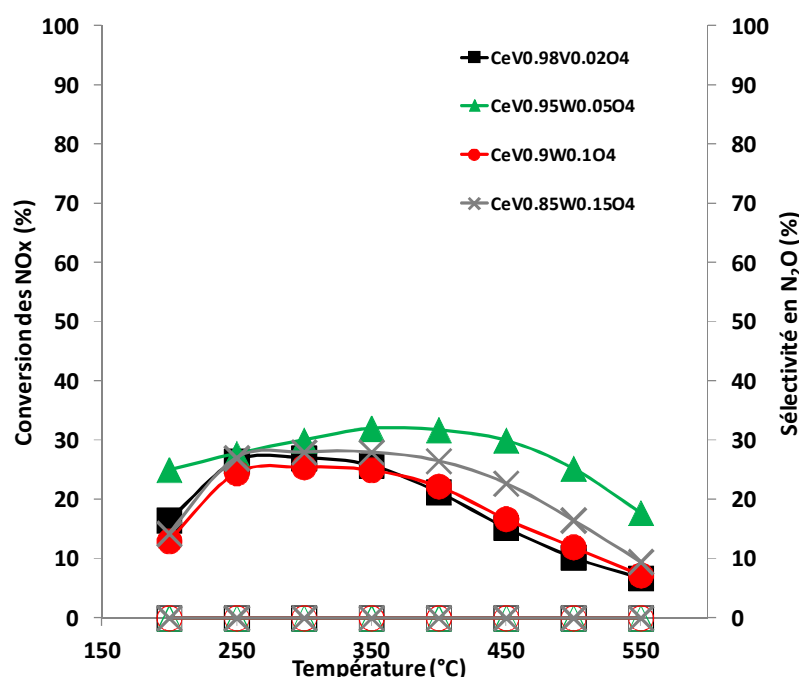


Figure 133: Activité des catalyseurs de type $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ en condition NO_2 -SCR après vieillissement hydrothermal à 850°C

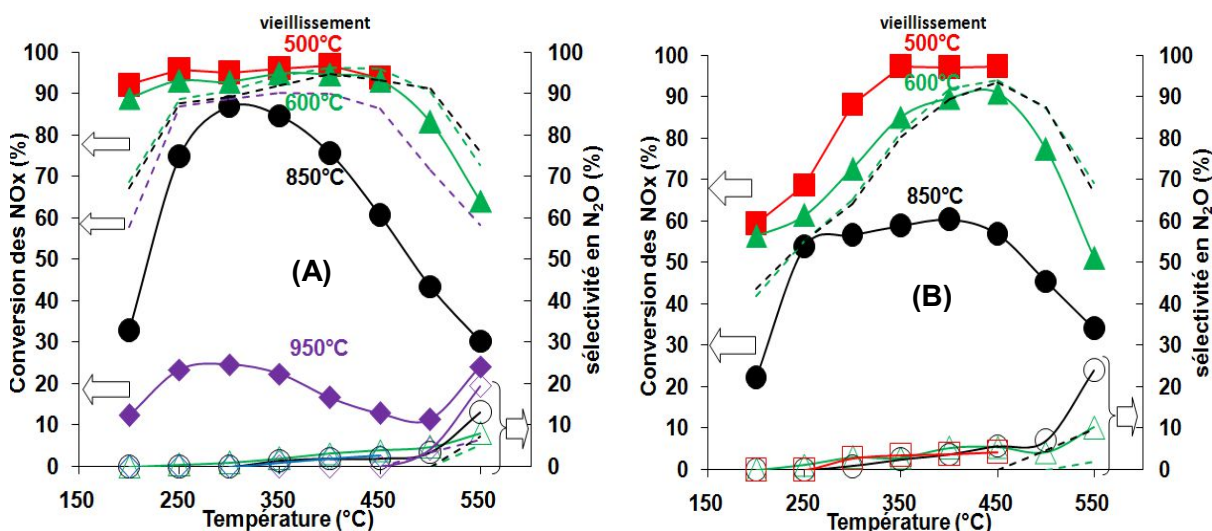
On retrouve également les mêmes tendances que celles décrites précédemment pour les conditions NO_2 -SCR. Précédemment, nous avons montré que l'activité en standard-SCR devient significative au-delà de 300°C pour des solides vieillis à température modérée (600°C). On constate qu'un vieillissement à 850°C va surtout altérer le comportement catalytique des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ à haute température. $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ possède la meilleure activité. Ce catalyseur est plus actif à 200°C (rendement en N_2 formé de 24%

contre 15% pour les autres) et permet de maintenir une conversion supérieure à 26% jusqu'à 450°C avec un maximum à 30%. Si la conversion en NO est profondément affectée, notons que N₂ est toujours produit sélectivement.

V.4.4. Comparaison de l'activité de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ avec le catalyseur de référence « oxydes mixtes » après un vieillissement hydrothermal à 850°C

Cette partie propose de confronter l'activité de notre meilleur catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ à celle du catalyseur de référence « oxydes mixtes ».

L'activité catalytique de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ dans les trois conditions sélectionnées correspondant à différents rapports NO/NO_x selon le vieillissement hydrothermal est présentée dans la Figure 134. Les courbes en pointillées correspondent à l'activité du catalyseur de référence « oxydes mixtes » (même couleur pour même vieillissement préalable).



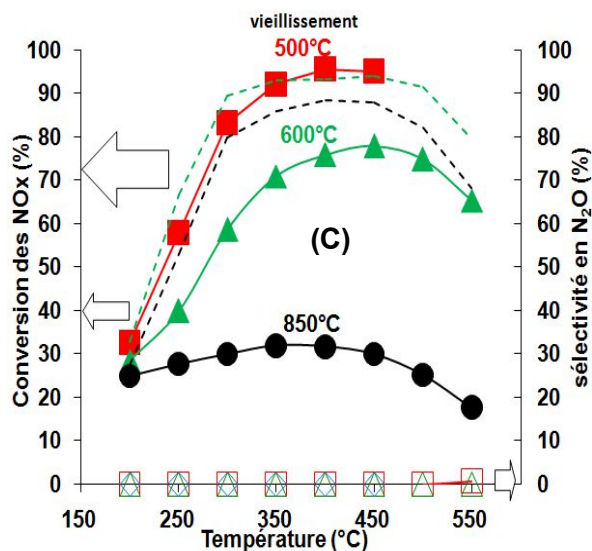


Figure 134 : Courbe de conversion des NO_x et sélectivité en N₂O en fonction de la température : condition fast-SCR (A) ; NO₂-SCR (B) ; standard-SCR (C)

Globalement le catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ est moins actif que la référence « oxydes mixtes » quelle que soit la température de vieillissement (600°C ou 850°C). La perte d'activité est plus accentuée à haute température (T>300°C). L'impact du vieillissement sur l'activité catalytique est plus apparent en conditions standard avec des différences d'activité significatives même pour des températures de vieillissement modestes. Finalement, les conditions fast-SCR semblent les plus favorables avec une perte d'activité de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄, comparée à la référence « oxydes mixtes » vieillie à 850°C, limitée aux températures intermédiaires. CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ présente plus de 85% de conversion des NO_x à 300-350°C. Il ne peut rivaliser avec la référence industrielle que dans une fenêtre de température étroite entre 250 et 350°C. Notons de nouveau que la formation de N₂O pour ces 2 solides est toujours négligeable pour les températures étudiées.

Un vieillissement supplémentaire a été étudié dans des conditions de température plus sévère à 950°C. La comparaison des courbes de conversion montre une sensibilité à la désactivation beaucoup plus importante pour CeV_{0.95}W_{0.05}O₄. Sa conversion résiduelle en NO_x devient inférieure à 25% alors que la référence « oxydes mixtes » conserve des niveaux de conversion de NO_x acceptables ~85%.

V.4.5. Comparaison avec l'activité des catalyseurs issus de la littérature

Certaines formulations catalytiques synthétisées dans d'autres laboratoires sont d'une composition proche du solide $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$. Nous proposons donc de comparer l'activité catalytique de deux solides issus de la littérature avec le catalyseur CeVO_4 substitué à 5% atomique par le W.

V.4.5.1. Comparaison avec $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2$

Chen et coll. (2) ont récemment publié une étude sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2$ contenant en masse 1% de V_2O_5 et 1% de WO_3 . Ce catalyseur a été préparé par précipitation homogène et calciné à 500°C pendant 5 heures ($S_{\text{BET}}=49,5\text{m}^2/\text{g}$ contre $34,1\text{m}^2/\text{g}$ pour $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$). Même si les conditions catalytiques et les conditions de pré-activation du catalyseur adoptées par ces auteurs sont plus favorables ($\text{GHSV}=50000\text{h}^{-1}$ et absence d'eau), une comparaison avec $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ vieilli à 500°C peut se révéler pertinente, par exemple, pour souligner l'importance de l'insertion du tungstène dans la phase quadratique ou si une ségrégation de WO_x , CeO_x et VO_x est préférable. Les courbes de conversion des NO_x en fonction de la température obtenues sur $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-CeO}_2$ sont présentées dans la Figure 135.

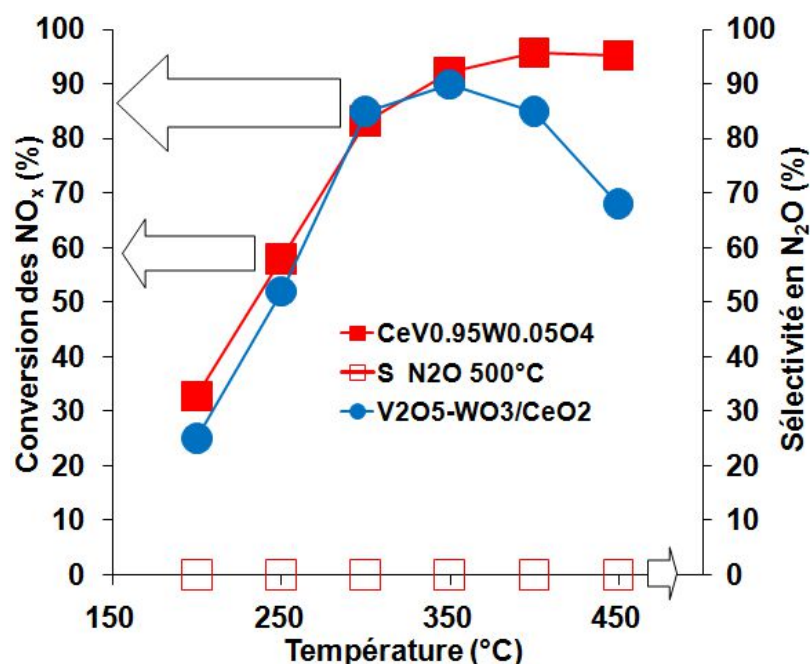


Figure 135 : Conversion des NO_x et sélectivité en N_2O de $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ en condition Standard-SCR ($\text{NO}=\text{NH}_3=400\text{ppm} + 10\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{CO}_2 + 8\% \text{O}_2$, $\text{GHSV}=250\text{kh}^{-1}$) après

vieillessement à 500°C et conversion des NO_x de V₂O₅-WO₃/CeO₂ (2) en condition Standard-SCR (NO=NH₃=1000ppm + 3% O₂, GHSV=50kh⁻¹) calciné à 500°C/5h sous air.

Deux domaines de conversion sont observables. En deçà de 300°C les courbes de conversion se superposent puis divergent au-delà de cette température montrant la supériorité de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄. Bien qu'il soit difficile d'établir des comparaisons d'activité en conversion des NO_x, l'absence de vapeur d'eau et une GHSV plus élevée au cours de l'évaluation du catalyseur V₂O₅/WO₃-CeO₂ sont des conditions plus favorables qui laissent supposer une activité supérieure du catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄. Les activités catalytiques normalisées à 250°C exprimées en μmol/h/m² (36 contre 70 μmol/h/m² si l'on considère une même densité égale à 0,6 pour les 2 solides) montrent qu'effectivement le catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ est plus actif. Cette différence est sans doute à rapprocher de la composition de surface, en particulier de la nature de l'interaction qui s'exerce entre V et W, les surfaces des 2 solides étant proches. Pour examiner cela, intéressons nous à la nature des oxydes de vanadium. La spectroscopie Raman informe que le solide de K. Cheng contient le vanadium majoritairement sous forme de cluster de V₂O₅ (~970cm⁻¹). Le vanadium de leur catalyseur serait donc peu dispersé en raison de l'absence de bandes IR vers 1015-1040cm⁻¹ qui caractérisent la présence de VO_x oligomériques et polymériques (3). Or, l'oxyde V₂O₅ massive présente une activité et une sélectivité en N₂ plus modérée sur V₂O₅/TiO₂. Toutefois, il convient d'être prudent, la bande Raman de V₂O₅ est large et les différentes espèces VO_x présentent une signature proche (en nombre d'onde). Quoiqu'il en soit, pour leur formulation catalytique, le vanadium est exclusivement sous forme VO_x alors que dans le cas de notre catalyseur, le vanadium est présent majoritairement dans la phase CeVO₄. Nous pouvons donc suggérer que l'interaction entre les espèces WO_x et CeVO₄ dans CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ est plus favorable en NH₃-SCR que celle entre WO_x et VO_x dans V₂O₅/WO₃-CeO₂.

V.4.5.2. Comparaison avec CeVO₄/TiO₂-WO₃-SiO₂

Les performances du catalyseur CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ vieilli à 600°C peuvent être également comparées au solide CeVO₄/TiO₂-WO₃-SiO₂ (CeVO₄/TWS) en conditions Standard-SCR (Figure 136) (4). CeVO₄/TWS a été calciné à 650°C pendant 2 heures et contient 5% en masse de CeVO₄ dispersé sur un support TiO₂-WO₃-SiO₂ commercial (TIONA DT-58 de Crystal Global). Les conditions catalytiques sont proches (GHSV=180kh⁻¹ et 10% H₂O pour le solide CeVO₄/TWS) ce qui permet d'établir des comparaisons plus significatives.

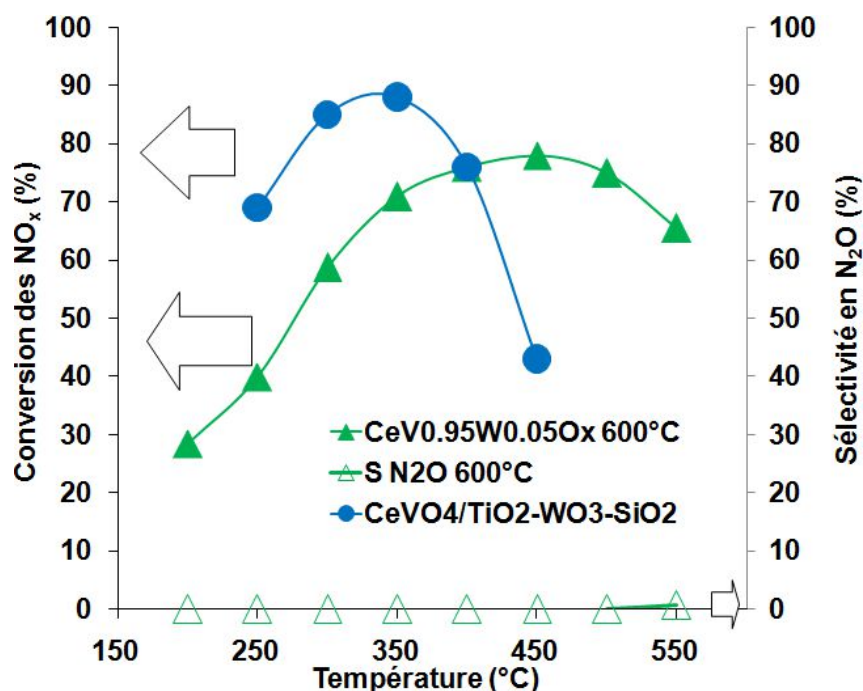


Figure 136 : Conversion des NO_x et sélectivité en N₂O de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ en condition Standard-SCR (NO=NH₃=400ppm + 10% H₂O + 10% CO₂ + 8% O₂, GHSV=250kh⁻¹) après vieillissement à 600°C et conversion des NO_x de CeVO₄/TiO₂-WO₃-SiO₂ calciné à 650°C/2h, en condition Standard-SCR (NO=NH₃=200ppm + 10% H₂O + 2% O₂, GHSV=180kh⁻¹) (4).

L'activité supérieure de CeVO₄/TWS comparée à CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ à basse température était prévisible en raison vraisemblablement d'une meilleure dispersion de la phase CeVO₄ dans le cas du catalyseur supporté CeVO₄/TWS. A 250°C la conversion enregistrée sur CeVO₄/TWS proche de 69% à 250°C est supérieure (~38% CeV_{0.95}W_{0.05}O₄). Elle atteint une valeur maximale de pour 85% à 350°C. Toutefois, la fenêtre de fonctionnement est nettement plus étroite que pour CeV_{0.95}W_{0.05}O₄. A delà de 375°C, les performances de CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ sont supérieures. Même si les auteurs ne le précisent pas pour le solide CeVO₄/TWS, il est fort probable que sa baisse d'activité à haute température soit liée à l'intervention de l'oxydation de l'ammoniac en NO comme pour TbVO₄/TWS. En revanche, la sélectivité en N₂O de leur catalyseur n'a pas été évoquée. Pour terminer, notons qu'à conditions de réaction identiques, le solide CeV_{0.95}W_{0.05}O₄ présenterait probablement une activité supérieure à CeVO₄/TWS, même à basse température. Pour illustrer ce propos, l'activité spécifique de notre catalyseur est de 1,64 mmol/h/g contre 1,02 mmol/h/g à 250°C pour leur catalyseur supportée. Cette différence est encore plus importante si l'on ramène leur activité à leur surface (0,09 contre 0,013 mmol/h/m²).

V.5. Discussion

L'ensemble des résultats montre globalement un effet bénéfique du tungstène sur l'activité en conversion des NO_x en N_2 . Une meilleure résistance au frittage mentionnée au chapitre précédent peut expliquer des activités résiduelles plus importantes que celles mesurées sur CeVO_4 après vieillissement à 850°C en conditions fast-SCR. La fenêtre de fonctionnement plus larges pour les catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600 et 850°C pourrait être reliée au maintien de leurs propriétés rédox si on associe la présence de tungstène à la formation d'une plus grande concentration en oxygènes de surface permettant une oxydation du NO en NO_2 facilitée à basse température (3). Dans ce cas, l'association du tungstène avec Ce ou V pour former de nouvelles entités Ce-O-W et/ou V-O-W plus résistantes au frittage pourrait maintenir des vitesses de ré-oxydation des sites actifs significatives (5) (6). A haute température, le maintien de l'activité SCR induite par la substitution par le W pourrait être lié à leur plus grande et plus forte acidité notamment grâce à la formation de sites de Brønsted en quantité plus importante (1) (7). Parmi les compositions étudiées, un optimum d'activité est observé pour $\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$. Cette composition présente également une meilleure résistance à la désactivation en maintenant des niveaux de conversion supérieurs à ceux mesurés pour les autres compositions sur l'intégralité du domaine de température. Concernant les phénomènes de la désactivation, ils semblent affecter les performances des catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ plus profondément à haute température. Cette tendance est observable quel que soit le rapport NO/NO_x étudié.

Les activités spécifiques et intrinsèques estimées à partir des conversions de NO_x mesurées à 250°C sont collecté dans le Tableau 33. Seules les conversions mesurées en conditions fast-SCR sont reportées.

Tableau 33 : Activité spécifique et intrinsèque à 250°C en condition fast-SCR des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 850°C .

Catalyseur	Activité spécifique ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	Activité intrinsèque ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
CeVO_4	1,47	2,93
$\text{CeV}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_4$	2,27	1,52
$\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$	3,07	1,46
$\text{CeV}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_4$	2,32	1,54
$\text{CeV}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$	2,38	1,58

Il est intéressant de remarquer qu'après un vieillissement à 850°C l'activité intrinsèque du solide CeVO₄ à 250°C est 2 fois supérieure à celle des solides substitués au W. Les sites actifs de CeVO₄ sont donc intrinsèquement plus performants que ceux des solides substitués CeV_{1-x}W_xO₄. La plus forte conversion apportée par le W à cette température est issue du gain de surface spécifique, l'activité intrinsèque de l'ensemble des solides substitués étant proche. Quelque soit la concentration en W introduit, les performances des centres actifs sont donc équivalentes. L'efficacité en déNO_x à basse température est alors dictée par la surface conservée.

V.6. Référence

1. J.L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello et F. Bregani, *J. Catal.* 155 (1995) 117-130
2. K. Cheng, J. Liu, T. Zhang, J. Li, Z. Zhao, Y. Wei, G. Jiang et A. Duan, *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 2106-2113
3. Y. Peng, C. Wang et J. Li, *Applied Catalysis B : Environmental* 144 (2014) 538-546
4. M. Casanova, K. Scherz, J. Llorca et A. Trovarelli, *Catalysis Today* 184 (2012) 227-236
5. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis et F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 1-36
6. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee et M. Weibel, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10
7. L. Lietti, P. Forzatti, F. Berti, *Catal. Lett.* 41 (1996) 35

Conclusion de la partie V

En conclusion de cette partie, l'ajout de tungstène induit un gain d'activité et de stabilité importante par rapport au solide de référence CeVO_4 . La stabilité des solides $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ en réduction sélective des NO_x semble plutôt reliée à une meilleure conservation de la densité de sites. Les reconstructions de surface opérant à 850°C n'induisent pas une amélioration de l'activité intrinsèque des sites actifs (Tableau 33).

L'examen du comportement catalytique en fonction du rapport NO/NO_x montre des performances nettement supérieures en termes d'activité après incorporation du tungstène. Cette tendance est également observée en conditions NO_2 -SCR et standard-SCR. Dans tous les cas, elles sont plus accentuées à haute température. Un vieillissement à 600°C montre des performances résiduelles supérieures pour $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ présentant de fortes teneurs en tungstène $x \geq 0,05$. En revanche, un optimum des performances est obtenu pour le catalyseur $\text{CeV}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_4$ dans les 3 conditions de fonctionnement après vieillissement à 850°C . Les conditions les plus favorables occasionnant des différences de comportement étant toutefois les conditions fast-SCR. On pourrait donc conclure que l'activité à haute température du catalyseur vieilli à 600°C pourrait être reliée à une amélioration des propriétés acides de surface en accord avec les caractérisations de surface montrant un renforcement de la densité de sites acides par adsorption de pyridine et une proportion accrue en sites de Brønsted même si les sites de Lewis restent prédominants. Cette observation est en concordance avec les travaux de Shan et coll. (1) qui observent également une augmentation de la capacité d'adsorption d'ammoniac après l'inclusion de tungstène dans CeO_2 sans altération des sites d'adsorption des NO_x . Toutefois, pour expliquer les gains d'activité en conversion des NO_x par SCR à l'ammoniac. Les auteurs suggèrent aussi un effet de synergie dû à l'interaction entre le Ce et W optimale pour le solide de composition stœchiométrique $\text{Ce}_2\text{W}_1\text{O}_x$. Les résultats obtenus par ces auteurs d'une certaine façon diffèrent de notre sans mettre en évidence des contradictions apparentes. En effet, les catalyseurs $\text{CeV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ vieillis à 600°C les plus actifs présentent les plus fortes teneurs en W correspondant à l'identification d'une phase $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$. Sa stœchiométrie diffère de $\text{Ce}_2\text{W}_1\text{O}_x$ considéré par Shan et coll. Beaucoup plus active que $\text{Ce}_1\text{W}_2\text{O}_x$ qui par identification correspondrait à la phase $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$ que nous avons détecté. Nous devons conclure que les propriétés catalytiques seraient gouvernées plutôt par l'association de V et de W. Cette hypothèse semble également en accord avec le fait que l'ajout de tungstène influence modérément les performances à faible température en

particulier en conditions standard-SCR où aucun gain n'est observé pouvant être expliqué par une vitesse d'oxydation de NO en NO₂ du même ordre.

Pour conclure et en cohérence avec les arguments précédemment développés, la formulation optimale est obtenue pour une teneur en tungstène intermédiaire $x=0,05$ ce qui renforce l'idée que la force d'interaction entre V et W mise en évidence pour le solide de teneur en tungstène $x \leq 0,05$ pourrait être l'élément déterminant dans la stabilité de ce type de matériaux.

Références :

1. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi et C. Zhang, Chem. Commun., 2011, 47, 8046-8048

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire regroupe les résultats les plus intéressants effectués lors de cette thèse de doctorat concernant l'élaboration de nouvelles phases actives contenant du vanadium stable à haute température. La réaction étudiée est d'intérêt environnemental, s'agissant de la réduction des émissions de NO_x à l'échappement de moteur Diesel. Parmi les technologies disponibles sur le marché, la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac (ou par l'urée) s'avère l'une des plus efficaces à basse température. Un examen sérieux de la littérature a été nécessaire afin d'appréhender les nombreux paramètres gouvernant la NH_3 -SCR (partie I). L'incorporation du catalyseur de SCR dans le FAP est une idée relativement nouvelle et nécessite une stabilité hydrothermale de la formulation catalytique particulièrement élevée.

Les catalyseurs appelés "oxydes mixtes" et "zéolite" ont été spécialement synthétisés par des industriels pour satisfaire les objectifs du projet UREENOX. Leurs performances catalytiques ont été examinées au sein de notre laboratoire et présentées dans la partie III de ce mémoire. Comme leur nom l'indique, leur famille catalytique est différente, ils ne possèdent donc pas le même comportement catalytique. Ainsi, la référence "oxydes mixtes" est actif en condition Fast et standard-SCR mais ses performances sont limitées aux hautes températures pour un mélange riche en NO_2 (NO_2 -SCR). La référence "zéolite" est active à la fois en Fast-SCR et NO_2 -SCR mais son pouvoir oxydant est limité à basse température pour la Standard-SCR (activité qu'à haute température). Globalement le catalyseur "zéolitique" s'avère le plus résistant aux conditions hydrothermales, notamment pour des températures supérieures à 950°C mais présente une sélectivité en N_2O non négligeable aux températures intermédiaires en NO_2 -SCR.

Un nombre limité de catalyseurs présentent une résistance hydrothermale suffisante. Les catalyseurs à base de vanadium supporté se désactivent au-delà de 650°C . Nous nous sommes donc intéressés à CeVO_4 . Quelques références mentionnent ses performances, notamment lorsqu'il est supporté sur $\text{WO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1). En revanche, aucune équipe n'a étudié les propriétés catalytiques de CeVO_4 massique. Nous avons donc synthétisé l'orthovanadate de cérium massique par méthode hydrothermale (2). Deux paramètres principaux ont été étudiés et reportés dans la partie IV à savoir l'impact du pH de synthèse ainsi que l'influence de la température de vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques du solide.

Le pH de synthèse a en effet une influence, un pH trop acide empêchant la précipitation de la cérine. Même si cette phase n'est probablement pas responsable de l'activité du catalyseur, il retarderait le frittage de la phase CeVO_4 (après vieillissement à 600°C) et permettrait donc de préserver les propriétés catalytiques du solide. L'absence de CeO_2 pour 2,0-CeV expliquerait donc la faible activité de ce solide. Les autres catalyseurs, synthétisés avec des pH plus élevés présentent une activité intéressante en $\text{NH}_3\text{-SCR}$ (optimum pour 3,3-CeV) dont la proximité du Ce et du V semble être le point déterminant.

L'impact du vieillissement a été effectué sur 3,3-CeV. On observe ainsi une activité similaire pour le solide non vieilli et vieilli à 500°C en catalyse $\text{D}\text{éNO}_x$, quelles que soient les proportions en NO et NO_2 introduits. Il est intéressant de noter le maintien des performances du solide vieilli à 500°C à $400\text{-}450^\circ\text{C}$ tandis que le même solide non vieilli amorce sa désactivation dans ce domaine de température. Cette différence de comportement catalytique provient probablement d'une restructuration de surface à l'issue de ce traitement hydrothermal caractérisée par les modifications observées en $\text{H}_2\text{-TPR}$, TPD de la pyridine et RMN du 51-V. Pour résumer, CeVO_4 (non vieilli et vieilli à 500°C) est un bon catalyseur de $\text{NH}_3\text{-SCR}$ pour source fixe ou mobile "classique" (pour une ligne de dépollution automobile classique). Cependant, CeVO_4 ne remplit pas les objectifs du projet UREENOx. En effet, il subit un frittage dès un traitement hydrothermal à 600°C . Même si ce solide maintient ses performances en conditions Fast-SCR, l'efficacité du solide est diminuée en $\text{NO}_2\text{-SCR}$ et surtout en Standard-SCR. De plus, ce catalyseur se désactive profondément après un traitement hydrothermal à 850°C , moins de 40% des NO_x pouvant être convertis en conditions Fast-SCR.

Un travail a donc été effectué afin d'optimiser la formulation catalytique CeVO_4 . Notre choix s'est porté sur l'insertion de tungstène (partie V). La présence de ce composé s'est avérée bénéfique du point de vue physicochimique et catalytique (augmentation de la concentration en oxygène de surface, de la densité et de la force en acides de Lewis et de Brönsted, apparition d'un domaine de réduction à plus faible température). La composition, notamment de surface est modifiée, le frittage de CeVO_4 et CeO_2 est limitée après vieillissement à 600°C . Ces changements de propriétés et les interactions Ce-O-W et V-O-W permettent un gain d'activité à l'issue de ce vieillissement. L'amélioration est d'autant plus notable en conditions Standard-SCR, témoignant d'un meilleur pouvoir oxydant des solides substitués. Après un vieillissement à 850°C , les solides sont fortement frittés. Toutefois, $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ conserve plus de 75% de conversion des NO_x de 250 à 400°C en conditions Fast-SCR. Ce catalyseur remplit donc les impératifs du projet UREENOx pour un mélange équimolaire en NO et NO_2 et des températures de vieillissements inférieures ou égales à 850°C .

Ces résultats sont encourageants et offrent de nombreuses perspectives. Outre, le fait de doper la phase CeVO_4 avec d'autres éléments, il serait possible de changer l'élément A ou B de l'espèce ABO_4 (A=Ce et V=B dans notre étude). Ainsi, après synthèse, des composés tels que LaVO_4 , NdVO_4 , FeVO_4 , ErVO_4 (1) (3) et bien d'autres pourraient présenter une activité et résistance hydrothermale supérieure à celles de CeVO_4 . De la même manière, CeNbO_4 (4) pourrait également faire l'objet d'une étude en NH_3 -SCR.

Références :

1. M. Casanova, K. Schermanz, J. Llorca et A. Trovarelli, *Catalysis Today* 184 (2012) 227-236
2. B. Xie, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, *J. Clust. Sci.* 22 (2011) 555-561
3. M. Casanova, J. Llorca, A. Sagar, K. Schermanz et A. Trovarelli, *Catalysis Today* 241 (2015) 159-168
4. R.D. Bayliss, S.S. Pramana, T. An, F. Wei, C.L. Kloc, A.J.P. White, S.J. Skinner, T.J. White et T. Baikie, *Journal of Solid State Chemistry* 204 (2013) 291-297

Title : Development of SCR catalysts based on thermally stable vanadium with a view to coupling to a particulate filter.

Abstract:

This study relate to a part of the objectives concerning the elaboration of compact post-treatment systems used for the elimination of combustion gas in Diesel vehicles. This manuscript is about the development of thermally stable catalysts for the selective reduction of NO_x by ammonia. Afterwards the most promising catalysts could be integrated inside a particulate filter. The first results of this PhD indicate that it is possible to stabilize the state of the vanadium dispersion inside a tetragonal CeVO₄ phase after a hydrothermal ageing until 600°C. The study realized on realist gas mixtures shows interesting catalytic results after an ageing at 500°C in Fast-SCR (NO/NO_x = 0,5), Standard-SCR (NO/NO_x = 1) and NO₂-SCR (NO/NO_x = 0,3) conditions. For intermediate ageing temperatures, the partial extraction of VO_x species from the structure could explain the superior activity of these catalysts compared to the common V₂O₅ supported catalysts. However, a hydrothermal treatment at 850°C speeds up these transformations, leading to an important loss of activity.

A partial substitution of the vanadium by the tungsten allows to obtain an increase of the activity after an ageing at 600°C and 850°C attributed to a better stabilization of the VO_x species. Globally, the presence of tungsten strengthens the acid and redox properties. These improvements could explain the superior conversion occurring on a wider temperature range. CeV_{0.95}W_{0.05}O₄, an optimized formulation, is able to get a NO_x conversion superior to 75% between 250 and 400°C in Fast-SCR condition after an ageing at 850°C.

key words :

NH₃-SCR, CeVO₄, hydrothermal synthesis, Selective catalytic reduction, Ammonia, NO_x, CeV_{0.95}W_{0.05}O₄.

Titre de la thèse : Développement de catalyseurs à base de vanadium thermiquement stables en vue d'un couplage avec un filtre à particules.

Résumé :

Cette étude recouvre une partie des objectifs concernant la mise au point des systèmes de post-traitement plus compacts destinés au traitement de gaz de combustion de véhicules Diesel. Les travaux concernent le développement de catalyseurs thermiquement stables pour la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac en vue de leur intégration dans un filtre à particules. Un premier volet montre qu'il est possible de stabiliser l'état de dispersion du vanadium dans une phase CeVO_4 de structure quadratique après vieillissement hydrothermal jusqu'à 600°C . L'étude réalisées sur les mélange gazeux de compositions réalistes montre des résultats catalytiques intéressants après vieillissement à 500°C en condition Fast-SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x=0,5$), Standard-SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x=1$) et NO_2 -SCR ($\text{NO}/\text{NO}_x=0,3$). Pour des températures de vieillissement intermédiaires l'extraction partielle de la structure d'espèces VO_x pourrait expliquer l'activité singulière de ces catalyseurs supérieure à celle observée sur V_2O_5 supporté. Toutefois, un traitement hydrothermal à 850°C accélère ces transformations entraînant une perte conséquente d'activité.

Une substitution partielle du vanadium par du tungstène permet d'obtenir un gain d'activité après vieillissement à 600 et 850°C attribué à une stabilisation plus importante des espèces VO_x . D'une manière globale l'ajout de tungstène renforce les propriétés acides et redox permettant de maintenir des conversions supérieures sur une plage de température plus importante. Une composition a été optimisée, $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$, permettant une conversion en NO_x supérieure à 75% entre 250 et 400°C en condition Fast-SCR après vieillissement à 850°C .

Mots clés :

NH_3 -SCR, CeVO_4 , synthèse hydrothermale, Réduction sélective catalytique, Ammoniac, NO_x , $\text{CeV}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$.