

2. Revue de la littérature

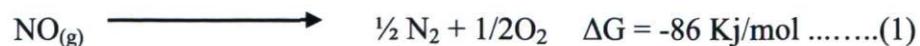
2.1. Les oxydes de l'azote (NO_x)

Les NO_x sont formés principalement d'azote et d'oxygène, ils ont différentes propriétés chimiques et physiques selon la valeur de x. Ils sont environ 90% sous forme d'oxyde nitrique (NO) dans les gaz produits par la combustion de carburants fossiles et d'environ 10% de dioxyde d'azote (NO₂).

De nos jours, l'industrie chimique est en pleine expansion, ce développement accru a eu des conséquences telles que l'augmentation de la quantité de gaz toxiques libérés dans l'atmosphère. De tous ces gaz, les NO_x sont les principales sources de plusieurs problèmes environnementaux. Non seulement ils contribuent à la formation de la pluie acide, du smog photochimique et à la disparition de la couche supérieure d'ozone, mais ils peuvent aussi provoquer des dommages pulmonaires, de la mortalité intestinale et même le cancer [1].

Les NO_x sont produits de façon naturelle par les tempêtes électriques, la décomposition de l'acide nitrique par action des micro-organismes et par l'activité volcanique. Cependant, les principales sources des NO_x sont les véhicules à moteurs à combustion interne et les centrales thermiques de production d'énergie. À elles seules ces deux dernières sont responsables d'environ 50% de toutes les émissions des NO_x dans l'atmosphère [2]. Étant donné que la demande énergétique mondiale ainsi que la quantité de véhicule en circulation dans le monde ne cessent d'augmenter, l'élimination des NO_x devient une des principales priorités dans la recherche reliée au contrôle de la pollution.

La réaction de décomposition directe du NO, qui serait la voie la plus désirable pour son élimination, est thermodynamiquement favorable jusqu'à 1000°C:



Cependant, à cause de l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher cette réaction (364 kJ/mol), la présence d'un catalyseur est requise pour que son élimination soit faite de façon efficace [3].

2.2. Convertisseurs à trois voies (TWC)

Le contrôle d'émissions des véhicules fut amélioré considérablement avec le développement du convertisseur à trois voies (TWC). Le catalyseur trois voies, positionné à la sortie de l'échappement du moteur, est l'élément le plus important de l'épuration des gaz. En conduite normale, ce catalyseur transforme jusqu'à 99% des composants chimiques nocifs contenus dans les rejets d'échappement en composants normaux de l'atmosphère.

Le catalyseur est composé d'une structure en nid d'abeille (honeycomb) dont les parois sont revêtues de matériaux catalytiques à base de platine et de rhodium. La surface totale de ce revêtement est égale à celle de trois terrains de football dans un seul système d'échappement. Le revêtement absorbe le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) et les oxydes d'azote (NO_x) contenus dans les gaz d'échappement et leur permet de réagir entre eux pour former du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau (H₂O) et de l'azote (N₂) [4].

Les conditions de fonctionnement

- La quantité d'oxygène résiduel dans les gaz d'échappement doit être maintenue constante.
- La teneur en oxygène dépend à son tour du taux du rapport air/carburant dans le cylindre lors de la combustion.
- Le taux stœchiométrique est de 1 gramme de carburant pour 14,7 grammes d'air. Si la proportion de carburant est supérieure, les rejets de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures (HC) augmentent et si elle est inférieure (mélange pauvre), c'est au contraire le taux d'oxydes d'azote (NO_x) qui augmente et un excès d'oxygène demeure présent dans le gaz d'échappement.
- Pour qu'un catalyseur puisse fonctionner à plein rendement, la température doit atteindre +400°C. Cela signifie donc que l'épuration des gaz n'intervient pas aussitôt après le démarrage d'un moteur froid. C'est pour cette raison que les

catalyseurs des moteurs récents sont installés en sortie d'échappement et non plus sous la voiture comme par le passé.

Le catalyseur n'a, par contre, aucun effet sur les rejets de dioxyde de carbone (CO_2), qui sont directement proportionnels à la consommation de carburant.

Cas particuliers de la charge stratifiée

Depuis quelques années, l'injection directe d'essence à charge stratifiée est utilisée comme moyen de réduction de la consommation.

Mais si le mélange pauvre réduit la consommation de carburant, il n'est alors pas possible d'utiliser un catalyseur normal à trois voies pour traiter les rejets d'oxydes d'azote (NO_x). Un deuxième catalyseur, appelé catalyseur De NO_x , se charge alors de les consommer. Le catalyseur De NO_x est composé de métaux rares comme le baryum, le platine, le palladium et le rhodium.

Lorsque la capacité de stockage arrive à son maximum, il y a un changement de la composition de l'alimentation et le moteur fonctionne en mélange riche pour faire monter la température à 650°C . Le baryum qui recouvre les alvéoles de ce pot catalytique spécifique transforme le NO_x en azote pur (N_2). Si l'essence contient une proportion de soufre, ce qui est encore le cas aujourd'hui, le phénomène d'élimination de l'oxyde de soufre est le même, mais à température plus élevée.

La technologie TWC pour le contrôle d'émissions est utilisée pour les véhicules à combustion interne depuis les années 70, et c'est la principale responsable des améliorations perçues dans la qualité de l'air depuis plus des 3 dernières décennies [4]. Son nom vient du fait que le catalyseur utilisé pour effectuer la conversion des gaz polluants éjectés par le moteur est sensé effectuer les trois réactions catalytiques simultanées suivantes:

- Combustion catalytique de tous les hydrocarbures restants en CO_2 et H_2O
- Combustion catalytique du CO en CO_2
- Réduction catalytique des NO_x en azote (N_2)

Cependant, un système catalytique aussi complexe exige un contrôle très efficace de la concentration d'oxygène dans les gaz qui proviennent de la chambre à combustion. Pour cela le rapport molaire entre oxygène et combustible doit être près de la valeur stœchiométrique de 1 pour un rapport du poids d'air et combustible (rapport poids air/combustible) de 14.65. Une augmentation de la quantité d'oxygène aurait pour effet une meilleure combustion dans le moteur, ainsi qu'une diminution de l'efficacité de la réduction des NO_x dans le convertisseur catalytique. Vues ces conditions de fonctionnement, l'application de la technologie des catalyseurs à trois voies est limitée pour des moteurs qui travaillent en régime riche en oxygène, comme les moteurs Diesel [5].

Un autre inconvénient de la technologie TWC est le coût élevé des matériaux utilisés pour sa fabrication. Les convertisseurs catalytiques de type TWC employés actuellement dans les véhicules à combustion interne sont produits à partir d'un monolithe céramique sur lequel sont déposés plusieurs substrats catalytiques. Avec également des particules de palladium et de rhodium de rapport (Pd/Rh) égal à 5 qui représentent 0.15% du poids du catalyseur. Des oxydes métalliques tels que de cérium (CeO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) font partie du réservoir d'oxygène pour des conditions de fonctionnement riche en combustible. Le palladium est souvent remplacé par le platine [6].

L'empoisonnement des catalyseurs est toujours possible. Dans le cas des convertisseurs catalytiques TWC, les catalyseurs sont bien vulnérables à l'empoisonnement. Parmi les poisons catalytiques les plus courants on trouve le plomb et le manganèse présents dans quelques additifs utilisés pour l'essence, ainsi que le soufre. Le soufre est le plus évident à cause de la difficulté et du coût de l'enlever lors du raffinage du pétrole. La présence de ce matériau sera toujours remarquée dans l'essence. Pour cette raison, des catalyseurs capables de travailler à la fois en présence de hautes teneurs en oxygène et résistants à l'action des poisons cités plus haut devraient être développés.

2.3. Réduction catalytique sélective en présence d'hydrocarbures (HC-SCR)

Le problème environnemental résultant de l'émission d'oxydes d'azote (NO_x) dans l'atmosphère a conduit à l'introduction des règlements qui limitent de plus en plus étroitement le montant de ces émissions polluantes. À l'heure actuelle, la réduction catalytique sélective (SCR) est en train d'émerger comme l'une des technologies les plus appropriées pour atteindre la réduction des émissions de NO_x . La recherche actuelle vise à l'obtention d'un catalyseur d'exploitation d'une manière plus légère et résistant à l'empoisonnement, en particulier en présence de dioxyde de soufre et de certains métaux alcalins et alcalins. Ces catalyseurs présentent certains avantages sur les catalyseurs commerciaux existants, tels que leur coût moins élevé, leur meilleure activité à des températures en dessous de 250°C et leur grande résistance à l'empoisonnement par le dioxyde de soufre.

En 1990, deux travaux indépendants publiés par Iwamoto et al. [7] et Held et al. [8] ont présenté des résultats qui montraient que les NO_x pouvaient être réduits en présence d'hydrocarbures tels que l'éthène, le propane et le propylène sur des cations de cuivre supportés sur une zéolithe de type ZSM-5.

Cette méthode d'élimination des NO_x fut nommée Réduction Catalytique Sélective en présence d'hydrocarbures (HC-SCR). Actuellement elle est considérée comme la principale alternative aux convertisseurs de type TWC. Elle est basée spécialement sur le principe d'utilisation des petites quantités de combustibles présentes dans les gaz d'échappement pour réduire les NO_x aussi présents, sur un catalyseur hautement sélectif [9].

Les catalyseurs de type convertisseurs à trois voies « TWC » pour la Réduction Catalytique Sélective d'hydrocarbures (HC-SCR) pour être considérés efficaces doivent être capables d'effectuer les principales tâches suivantes:

- Élimination efficace des NO_x dans des conditions riches en oxygène
- Oxydation complète des hydrocarbures utilisés comme agents réducteurs
- Stabilité hydrothermique à haute température
- Résistance à la plupart des poisons et à l'eau
- Coût compétitif.

Différents types de matériaux ont été essayés comme catalyseurs pour cette réaction, tous avec différents niveaux de succès. Jusqu'à présent le constat qu'on a observé est qu'on est bien loin à pouvoir mettre sur le marché commercial un catalyseur pour la réduction catalytique sélective du NO en un milieu oxydant.

2.3.1. Zéolithes chargées avec des particules métalliques

Les zéolithes sont un groupe de matériaux microporeux utilisés comme catalyseurs pour de nombreuses réactions chimiques d'intérêt industriel. Toutefois, en raison des limites de leurs pores, l'accès à ces zéolithes est limité aux molécules d'un diamètre allant jusqu'à 8 Å.

Depuis la découverte d'Iwamoto et al. plusieurs systèmes contenant de cations métalliques supportés dans un matériau de type zéolithe ont été essayés pour la réaction de réduction catalytique sélective en présence d'hydrocarbures [10]. Parmi ces matériaux les métaux précieux comme le Pt et Rh [11, 12], ainsi que des métaux de transition comme le Co [13], le Pd [14], le Fe [15], le Ga et l'In [16] ont trouvé des applications comme cations supportés pour cette réaction. Cependant, jusqu'à maintenant, aucun système n'a supporté les conditions de fonctionnement standard d'un convertisseur catalytique de type TWC. Les principales raisons de cet échec sont la désactivation hydrothermique du catalyseur aux conditions normales de fonctionnement et à l'empoisonnement dû à la présence du dioxyde de soufre [17]. Des zéolithes acides telles que la H-Mordenite, H-ZSM-5, entre autre, ont aussi été essayées pour les mêmes types de réactions, avec des résultats moins impressionnants que sur leurs équivalents contenant des cations métalliques et avec des problèmes similaires de désactivation et d'empoisonnement [18, 20].

2.3.2. Cations métalliques supportés sur des matériaux mésoporeux

Depuis le développement des cations métalliques supportés sur des matériaux mésoporeux par le groupe Mobil en 1992 [21], plusieurs groupes de recherche partout dans le monde travaillent pour en trouver. Yang et al ainsi que Long et Yang ont rapporté les premières applications des matériaux mésoporeux pour l'élimination de NO_x avec des travaux sur du MCM-41 contenant des cations Fe et Pt [22, 23]. Plus récemment, des

cations Cu supportés sur Al-MCM-41 ont été essayés et comparés avec leurs équivalents sur la zéolithe ZSM-5. Cependant selon la littérature il paraît que l'eau a un effet moins important sur la conversion du NO en N₂ sur les nouveaux matériaux mésoporeux que sur les équivalentes zéolithes de type ZSM-5 [24].

2.3.3. Oxydes simples et oxydes mixtes

La mise au point d'un catalyseur actif et sélectif pour l'élimination des NO_x émis d'une part par les moteurs Diesel et d'autre part par les moteurs à essence fonctionnant en mélange pauvre dans les gaz d'échappement exige une étude sérieusement détaillée de la réaction. La spectroscopie infrarouge couplée à la spectrométrie de masse permet une détection in situ des espèces adsorbées et de celles de la phase gazeuse. L'étude de la réaction C₃H₆ + NO + O₂ sur les catalyseurs Ga₂O₃-Al₂O₃, In₂O₃-Al₂O₃, Zn_{0,3}Al₂O_z à différentes températures a ainsi mis en évidence, en régime stationnaire, des espèces azotées de surface: cyanure, isocyanate et acrylamide. Une étude en régime pulsé, détaillée sur le catalyseur Ga₂O₃-Al₂O₃, montre que la réaction DeNO_x a lieu selon deux mécanismes: Un mécanisme «direct», rapide et un mécanisme «indirect», à vitesse plus lente, qui interviendrait à température plus faible. Pour proposer un schéma précis de ces deux mécanismes, on a procédé à des études complémentaires faisant intervenir d'autres catalyseurs: → en utilisant des catalyseurs contenant de l'argent et en substituant l'éthanol au propène, la formation des espèces isocyanates et la production de N₂ ont été exaltées. La caractérisation de ces espèces et la réactivité de celles-ci vis-à-vis de différentes molécules réactives a révélé des réactions de surface : -CN → [-NC] → -NCO → NH_x (+ NO) → N₂ → à plus haute température, on a proposé un mécanisme dans lequel l'hydrocarbure réduit la surface catalytique en créant des lacunes anioniques sur lesquelles le NO vient se dissocier. En présence de O₂, le remplissage des lacunes par NO et O₂ semble statistique. Dans les conditions DeNO_x (C₃H₆ + NO + excès de O₂), l'adsorption du propène défavoriserait plus la dissociation de O₂ que celle de NO.

Les oxydes métalliques sont jusqu'à présent considérés comme des catalyseurs actifs pour la réduction catalytique sélective du NO. Des oxydes simples tels qu'Al₂O₃,

TiO₂, ZrO₂, MgO, CeO₂ et La₂O₃ ont donné des résultats intéressants dans des conditions de laboratoire [25-28]. Mais quand on veut les comparer d'après la littérature avec les oxydes métalliques supportés sur des zéolithes, ils ne sont pas comparables. Actuellement l'alumine est très utilisée mais comme support à cause de son acidité qui est associée à un effet synergique [29- 30].

Les oxydes tels que de MnOx-CeO₂ et des oxydes de Cu-Mn ont montré de bons résultats pour la réduction du NO en présence du NH₃ [31- 32]. Du CeO₂, V₂O₅, MnO, Cu₂O et Fe₂O₃, supportés sur l'alumine ont aussi montré de l'activité en absence d'oxygène [33]. Pour la réduction catalytique sélective en présence d'hydrocarbures (HC-SCR), les sels KCo et KCu ont montré une bonne activité pour la réduction du NO et l'élimination des particules de carbone même en présence de 5% d'oxygène [34].

2.3.4. Oxydes de types pérovskite

Le nom pérovskite est donné à un groupe spécifique d'oxydes métalliques de formule générale ABO₃, dans laquelle A et B sont dans la plupart des cas des cations métalliques. Le cation A présente un rayon ionique supérieur à celui du cation B. Les types de pérovskites les plus étudiés en catalyse sont ceux ayant des cations A provenant de la série des terres rares et des métaux alcalino-terreux, et des cations B provenant de la série des métaux de transition [79- 81].

La structure cristalline de ces types de matériaux présente une symétrie cubique par rapport au cation A et rhomboédrique par rapport au cation B, même si des déformations structurelles peuvent exister, surtout à basse température [35].

Les pérovskites peuvent aussi être considérées comme une alternative de remplacement pour les catalyseurs utilisés dans les pots d'échappement à cause de leur cout bas et de leur stabilité thermique exceptionnelle.

L'utilisation des pérovskites pour le traitement des gaz d'échappement fut rapportée pour la première fois par Libby [37], spécifiquement pour l'élimination du CO et des hydrocarbures. Les premiers travaux sur la réduction du NO en utilisant des pérovskites furent présentés par Voohoeve, avec La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ comme catalyseur, à des températures moins élevées que sans catalyseur et avec une production de NH₃ très faible [38]. Des travaux avec substitutions de K à la place du La sur des catalyseurs à base de

LaMnO₃ ont aussi montré une bonne activité catalytique pour la réduction sélective du NO en N₂. Les auteurs ont conclu que la réduction du NO sur des échantillons essayés impliquait l'absorption moléculaire et dissociative du NO sur la surface et que les lacunes d'oxygène présentes à côté d'un cation de transition à valence variable étaient nécessaires pour l'adsorption dissociative du NO [39].

Pendant les années 90 et au début des années 2000, plusieurs travaux ont été présentés sur l'application des pérovskites à la réduction catalytique du NO en utilisant du CO comme agent réducteur à cause de sa présence répandue dans les gaz d'échappement. Les trois formulations les plus étudiées ont été le LaCoO₃, le LaMnO₃ et le LaFeO₃, avec des substitutions de différents cations comme le Sr et le Ce dans le site du cation A [40], et le Cu et le Ru dans celui du cation B [41]. Dans la plupart des cas, les essais catalytiques ont été faits avec un mélange gazeux de CO et NO et en absence d'oxygène et d'eau [42]. La présence même de petites quantités d'O₂ avait des effets nuisibles pour la réduction du NO en faveur de l'oxydation du CO en CO₂. D'autres essais avec des métaux nobles incorporés dans une structure pérovskite ont montré une bonne stabilité et une augmentation de l'activité catalytique pour la réduction en N₂. Pourtant la présence de O₂ est aussi nuisible [43].

La réduction du NO a aussi été accomplie sur des pérovskites en utilisant des hydrocarbures comme agents réducteurs et des résultats plus satisfaisants ont été obtenus en ce qui concerne la résistance à l'oxygène [44].

L'obstacle principal à l'application répandue des pérovskites comme catalyseurs pour la réaction HC-SCR est leur faible surface spécifique (SS), laquelle est habituellement inférieure à 10 m²/g; en comparaison, il y a des zéolites et des alumines ayant des valeurs de SS de l'ordre de plusieurs centaines de m²/g [45].

L'autre inconvénient à l'utilisation des oxydes de type pérovskite pour la réaction HC-SCR est leur sensibilité élevée à l'oxygène. Leur activité catalytique diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration d'oxygène, même pour des matériaux ayant une surface spécifique plus élevée que la moyenne [46].

2.3.5. Métaux nobles supportés sur l'alumine

Des métaux nobles comme le Pt, le Rh et l'Ag supportés sur l'alumine (Al_2O_3) sont quelques-uns des systèmes les plus essayés comme catalyseurs HC-SCR [47- 49]. En comparaison avec d'autres catalyseurs, la principale qualité des métaux nobles est leur activité élevée à basse température (entre 150 et 350°C), ainsi que leur tolérance élevée à la vapeur d'eau et au soufre. Malheureusement, ils forment aussi du N_2O , un polluant à part entière, et leur sélectivité vers N_2 est compromise. La vaporisation d'une certaine quantité du cation métallique sous la forme d'oxydes volatiles a aussi été observée [50]. Finalement, le coût et la rareté de ces matériaux en fait des alternatives de moins en moins désirées.

2. 4. Conclusion

Différentes méthodes existent pour abattre la teneur en NO dans les gaz d'échappement. Pourtant, les essais réalisés jusqu'à présent ont tous des inconvénients qui sont encore loin d'être réglés. Les matériaux du type pérovskite, une alternative intéressante, ont été envisagés dans plusieurs travaux de recherche, mais sans que l'on ait trouvé une alternative totalement convaincante.

Les zéolithes chargées avec des particules métalliques, les cations métalliques supportés sur des matériaux mésoporeux et les oxydes simples ont été étudiés dans le passé pour leurs propriétés catalytiques, mais les résultats n'ont pas été toujours encourageants à cause de leur sensibilité à l'eau et à l'oxygène, leur désactivation à des températures élevées. Cependant, les métaux nobles supportés sur l'alumine ont montré une activité catalytique considérable pour la réduction du NO en présence du propylène. L'addition de cations de cuivre à ces matériaux pourrait donner des résultats intéressants.

Les objectifs de cette thèse sont donc de faire l'étude de la synthèse, de la caractérisation et des propriétés catalytiques des nanocatalyseurs à l'argent et au cuivre supportés sur l'alumine $\{\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I), $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) et $\text{Ag-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) $\}$. Une fois préparés, ces échantillons seront essayés pour la réduction catalytique du NO par le propylène et l'effet que l'oxygène ajouté au courant de gaz en différentes teneurs a sur l'activité catalytique sera vérifié.

