

# Laboratoire Gestion des Risques et Environnement

## Résumé de la Thèse intitulée:

*Etude expérimentale et théorique du vieillissement de catalyseurs d'oxydation de CO utilisés dans le traitement de la pollution automobile.*

proposée par Monsieur Jianming YANG

La pollution émise par les automobiles utilisant un moteur essence est maintenant traitée efficacement. La "catalyse trois voies" traite en même temps les polluants que sont CO, les hydrocarbures imbrûlés et NO. Les catalyseurs utilisés sont le platine, le rhodium, le palladium dont les particules sont dispersées dans une couche d'enduction (washcoat), qui recouvre les parois des canaux d'un monolithe en céramique placé dans la ligne d'échappement. Cette méthode de traitement catalytique est très efficace et permet de respecter les normes européennes régissant les émissions des différents polluants. Toutefois, quelques problèmes restent toujours à résoudre.

Un des problèmes est le vieillissement des particules de métaux précieux qui, peu à peu, perdent une partie de leur activité catalytique. Notre étude est centrée sur l'oxydation de CO et nous établissons une corrélation entre le vieillissement d'un catalyseur à base de platine et son activité catalytique. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de la microscopie électronique à transmission pour connaître la taille des particules de platine en lien avec la nature du vieillissement (atmosphère, température et durée).

Des matériaux catalytiques ont été synthétisés et les distributions de tailles des particules ont été déterminées par microscopie électronique à balayage. Les matériaux catalytiques ont été vieillis thermiquement à des températures différentes, sous oxygène (7 %) ou NO (0,5 %). Différentes durées de vieillissement ont été imposées. Nous constatons un grossissement des particules par frittage, d'autant plus important et rapide que la température de vieillissement est élevée (700°C au lieu de 600°C sous 7 % O<sub>2</sub>). Un vieillissement à 500°C sous O<sub>2</sub> n'entraîne pas de grossissement des particules. Par contre, sous NO, un vieillissement à 500°C provoque un grossissement rapide des particules. Des tests d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane ont confirmé l'évolution de la taille des particules lors du vieillissement.

La conversion de CO pendant une montée de température a été étudiée avec les différents matériaux, frais ou vieillis, pour différentes conditions d'entrée en O<sub>2</sub> et CO (excès de CO, excès d'oxygène ou stœchiométrie). Les courbes de conversion de CO sont affectées par le vieillissement du catalyseur. Les températures de Light-Off sont d'autant plus élevées que le vieillissement a duré longtemps, et à température élevée.

La modélisation des courbes de conversion de CO a été effectuée pour lier l'activité catalytique à la distribution de tailles du matériau. Seul un modèle global a été réalisé, les ordres de réaction par rapport à l'oxygène et à CO ayant été déterminés pour le catalyseur frais. Ce matériau possède des particules de platine de tailles relativement uniformes (0,5 nm à 2,5 nm essentiellement). La constante de vitesse déterminée à partir de modèle ne permet pas de rendre compte l'activité des matériaux vieillis.

Les matériaux vieillis présentent une activité catalytique moindre à cause de la diminution du pourcentage d'atomes de platine de surface, due au grossissement des particules. Toutefois, en tenant compte de cette diminution de surface spécifique, l'activité catalytique est sous estimée par modélisation. Ceci démontre que la réaction d'oxydation de CO est sensible à la structure, donc que la constante de vitesse augmente avec la taille des particules de platine. Une loi a été proposée, qui relie la constante de vitesse au diamètre des particules. Cette loi pose que l'activité catalytique d'un atome de platine appartenant à un plan (donnée par la constante  $k_{\text{plan}}$ ) est supérieure à celle d'un autre atome (représentée par  $k_{\text{bord}}$ ). Un accord raisonnable a pu être obtenu en fixant le rapport des deux constantes intrinsèques  $k_{\text{plan}} / k_{\text{bord}}$  égal à 2,5. Bien que ce rapport soit sujet à une incertitude importante, l'étude a permis de fournir un ordre de grandeur de ce rapport. La valeur de  $k_{\text{plan}}$ , fournie sous forme d'une loi d'Arrhénius, est proposée.

Ce travail de modélisation a permis de quantifier la réactivité intrinsèque des atomes de platine et d'établir le lien entre activité catalytique et vieillissement. La démarche utilisée nécessite de connaître la distribution de tailles des particules avant de déterminer l'activité catalytique du matériau, une fois les constantes intrinsèques  $k_{\text{plan}}$  et  $k_{\text{bord}}$  connues.