

Laboratoire Gestion des Risques et Environnement

Résumé de la Thèse intitulée:

*Effets de la combustion du noir de
carbone sur l'adsorption des NO_x*

proposée par Mademoiselle Jennifer KLEIN

Récemment, les constructeurs automobiles se sont intéressés au développement des catalyseurs appelés quatre voies, destinés à diminuer simultanément les émissions d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de suies, par l'intermédiaire d'un seul monolithe catalytique. Dans cet objectif, plusieurs études ont montré l'influence bénéfique de la présence de composés adsorbants, destinés au stockage des oxydes d'azote, sur la combustion des suies. Néanmoins, à ce jour, peu de travaux ont été réalisés dans le but d'étudier l'influence de la présence de suies sur le fonctionnement d'un catalyseur de type « piège à NO_x ».

L'intérêt de la thèse présentée ici est de mettre en évidence l'influence de la présence de noir de carbone sur le fonctionnement de catalyseurs 'piège à NO_x'. Les systèmes catalytiques étudiés sont, d'une part, des catalyseurs modèles constitués de platine, de baryum et d'alumine (2%Pt / γ -Al₂O₃, 20%BaO / γ -Al₂O₃ et 2%Pt - 20%BaO / γ -Al₂O₃) et d'autre part un système catalytique 4 voies commercial. L'étude a été réalisée dans un réacteur à lit fixe traversé dans lequel les systèmes catalytiques sont présents à l'état de poudre de granulométrie contrôlée, en absence ou en présence de noir de carbone.

Deux familles de tests d'adsorption des NO_x ont été réalisés : en mode simple ou en mode cyclé. Le mode simple consiste à injecter en continu dans le réacteur à 300°C un mélange gazeux synthétique, constitué de 300ppm de NO ou NO₂ et 10% O₂, jusqu'à saturation du matériau catalytique. Cette injection est suivie d'une désorption en température programmée (TPD). En mode cyclé, deux mélanges gazeux sont alternativement injectés dans le réacteur, l'un est caractéristique d'une phase pauvre et l'autre d'une phase riche. Ce type de test a exclusivement été réalisé sur le matériau commercial.

Les expériences ainsi menées montrent, en accord avec de récents travaux présentés dans la littérature, que la présence de noir de carbone, entraîne une diminution de la capacité de stockage des matériaux catalytiques de 30 à 60% pour les catalyseurs modèles et de 50% pour le système commercial. La stabilité des nitrates adsorbés est également affectée par la présence de noir de carbone. En effet, les températures auxquelles les NO_x adsorbés présentent un maximum de désorption sont diminuées, et ce, particulièrement pour les catalyseurs ne comportant pas de platine. La diminution de la capacité de stockage des matériaux étudiés a d'une part pu être expliquée par la compétition entre la formation de nitrates et de carbonates sur les sites de baryum, initialement destinés à l'adsorption des NO_x. La formation carbonate de baryum n'a cependant pas lieu en présence de CO₂ dans la phase gazeuse. Une réaction entre les nitrates de baryum et le carbone présent dans le lit catalytique a été proposée :



Ces particules de carbone étant des sites réducteurs, leur proximité avec les sites de baryum favorisent la réduction des nitrates formés par interaction entre les sites de baryum et NO₂ en phase gazeuse. D'autre part, ce travail a mis en évidence une perte irréversible de la capacité d'adsorption des NO_x des catalyseurs étudiés, liée à la présence de noir de carbone. En effet, un test d'adsorption des NO_x en mode simple, effectué après une combustion ménagée totale à 600°C du noir de carbone présent dans le réacteur en mélange avec les matériaux catalytiques, révèle une diminution importante de la capacité d'adsorption des catalyseurs par rapport à celle mesurée dans les mêmes

conditions, préalablement à l'introduction du noir de carbone (de 10 à 40% pour les catalyseurs modèles et jusqu'à 75% pour le système commercial). La caractérisation des matériaux par microscopie à transmission (MET) révèle une modification importante de la structure des matériaux après que ces derniers aient été mis en contact avec du noir de carbone. Dans le cas des catalyseurs modèles, les clichés montrent un important frittage des particules de platine ainsi que l'agglomération de celles de baryum. De même, le support (alumine) subit une légère modification de structure. Dans le cas du catalyseur commercial, de composition complexe, de très importantes modifications structurales ont été observées. La majorité des espèces présentes dans ce catalyseur sont également sensibles aux essais réalisés en présence de noir de carbone.

Les modifications de structures observées dans le cas des catalyseurs modèles ont permis d'expliquer la perte irréversible des capacités de stockage des NO_x des matériaux étudiés :

- La diminution des sites de baryum et d'alumine accessibles pour l'adsorption des NO_x ;
- La diminution de la probabilité de la présence d'un site de platine à proximité d'un site d'adsorption.