



Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques

Alexandre Westermann

► To cite this version:

Alexandre Westermann. Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0275 . tel-01750621

HAL Id: tel-01750621

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750621>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

LCP-A2MC

THÈSE

Présentée publiquement pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaire

*Mention : **Chimie***

Par

Alexandre WESTERMANN

Élimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques

Soutenue le 09 Décembre 2013 devant le jury composé de :

Pascale Massiani	Directeur de Recherche LRS, Université Paris VI	<i>Rapporteur</i>
Angélique Simon-Masseron	Professeur des Universités IS2M, Université de Haute Alsace	<i>Rapporteur</i>
Valérie Tschamber	Professeur des Universités LGRE, Université de Haute Alsace	<i>Examineur</i>
Patrick Da Costa	Professeur des Universités IJLRA, Université Paris VI	<i>Examineur</i>
Filipa Ribeiro	Professeur Associé IST, Université de Lisbonne	<i>Examineur</i>
Gisèle Finqueneisel	Professeur des Universités LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Directeur de thèse</i>
Bruno Azambre	Maître de Conférences - HDR LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Co-Directeur de thèse</i>

RESUME

Actuellement, environ 80% de la pollution par les hydrocarbures (HC) imbrûlés est émise durant la période de démarrage à froid des moteurs (période dite de "cold-start"), d'une durée approximative de 120 s. Pour les véhicules Diesel, une méthode particulièrement prometteuse pourrait consister à piéger les HC sur un adsorbant à des températures inférieures à 200-250 °C, pour les oxyder ensuite à plus hautes températures grâce à un catalyseur d'oxydation conventionnel. Cependant, peu d'études dans la bibliographie traitent de l'adsorption/désorption d'un mélange complexe d'HC, notamment en présence d'inhibiteurs.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer dans quelle mesure les propriétés structurales et chimiques d'adsorbants zéolithiques pouvaient affecter les caractéristiques d'adsorption et désorption d'un mélange modèle d'HC (propène, toluène, décane) en absence / présence d'inhibiteurs (NO_x , H_2O , CO_x). Dans ce but, 3 séries de tests ont été menées pour mesurer les influences respectives: (i) de la composition du mélange d'HC (binaire/ternaire) ainsi que la présence d'eau sur la zéolithe HY de structure faujasite (pour différents rapports Si/Al); (ii) de l'incorporation d'un cation métallique (Cu, Pt, Ce, Cs) pour la zéolithe HY (rapport Si/Al = 5); (iii) de la topologie et de la porosité de zéolithes protonées (structures FAU, *BEA, MOR, MFI, FER, LTA). Les propriétés texturales, structurales et chimiques des zéolithes étudiées ont été systématiquement caractérisées par porosimétrie à l'azote, DRX, FTIR/ATR, DRS-UV-Vis, FTIR du CO, NO et de la pyridine adsorbée.

D'une manière générale, les courbes de percée obtenues avec différentes compositions indiquent que la diffusion de chaque HC est fortement affectée par la présence d'autres composés présents simultanément dans le réseau poreux. Pour les zéolithes Y protonées, les faibles rapports Si/Al favorisent la sélectivité pour l'adsorption des insaturés alors que les zéolithes plus hydrophobes (Si/Al élevés) adsorbent préférentiellement le décane. Parmi les différents inhibiteurs testés (CO , NO_x , H_2O), seul l'eau impacte fortement les capacités d'adsorption aux faibles rapports Si/Al, en raison d'une compétition avec les HC sur les sites acides. L'incorporation d'espèces métalliques dans la zéolithe HY-5 améliore la sélectivité d'adsorption pour les insaturés, notamment les plus légers (propène). Les expériences de TPSR sous atmosphère réactive ont montré que la présence de nouveaux sites acides de Lewis Cu^+ et/ou Cu^{2+} en position d'échange améliore fortement la réduction des NO_x par les HC pré-adsorbés. La zéolithe modifiée au Pt a un comportement typique d'un catalyseur d'oxydation, l'intégralité des composés carbonés (HC, CO, ...) étant totalement convertie en CO_2 à partir de 300°C. L'étude des caractéristiques d'adsorption / désorption des HC pour différentes structures zéolithiques a permis de montrer que la topologie ainsi que la force des sites acides sont également des paramètres déterminants pour le piégeage des HC. L'ensemble de ces résultats permet d'envisager l'utilisation de certaines des formulations testées pour une application "cold-start".

Mots-Clés: hydrocarbures imbrûlés, diffusion, courbe de percée, TPD, zéolithes

ABSTRACT

Currently, about 80% of the pollution from unburnt hydrocarbons (HC) is emitted during the cold-start period, for an approximate duration of 120 s. For Diesel vehicles, a promising approach might be to trap the HC onto an adsorbent below 200-250 °C, and then to oxidize them at higher temperatures over a conventional oxidation catalyst. However, few publications in the literature deal with the adsorption / desorption of a complex mixture of HC, especially in the presence of inhibitors.

In this study, we tried to assess in which extent structural and chemical properties of zeolite adsorbents could affect the adsorption and desorption characteristics of a model mixture of HC (propene, toluene, decane) in the absence/presence of inhibitors (NO_x , H_2O , CO_x ..). For this purpose, three sets of tests were performed in order to measure the respective influences of: (i) the composition of the HC mixture (ternary/binary) and the presence of water on the HY zeolite (with the faujasite structure) for several Si/Al ratios; (ii) the incorporation of a metallic cation (Cu, Pt, Ce, Cs) in the HY zeolite (Si/Al = 5); (iii) the topology and porosity of protonated zeolite (FAU, *BEA, MOR, MFI, FER, LTA structures). The textural, structural and chemical properties of the studied zeolites were systematically characterized by nitrogen porosimetry, XRD, FTIR / ATR, DRS-UV-Vis, FTIR of CO, NO and adsorbed pyridine.

In general, the breakthrough curves obtained with different compositions indicate that the distribution of each HC is strongly affected by the presence of other compounds present simultaneously in the porous network. For protonated Y zeolites, low Si/Al ratios promote selectively the adsorption of unsaturated HC while the more hydrophobic zeolites (for higher Si/Al ratios) preferentially adsorb decane. Among the various tested inhibitors (CO , NO_x , H_2O), only water has a strong influence on the adsorption capacities at low Si/Al ratios, due to a competitive adsorption with HC on acid sites. The incorporation of metallic species in the HY-5 zeolite enhances the selectivity for the adsorption of unsaturated hydrocarbons and especially the light ones (propene). TPSR experiments under reactive atmosphere showed that the presence of new Lewis acid sites Cu^+ and/or Cu^{2+} on an exchange site strongly improves the NO_x reduction by pre-adsorbed HC. The impregnated Pt-zeolite has a typical behaviour of an oxidation catalyst, all of the carbonaceous compounds (HC, CO, ...) being completely converted to CO_2 from 300 °C. The study of adsorption/desorption characteristics of HC among different zeolitic structures show that the topology and the strength of acid sites are also critical for the HC trapping. All these results allow to consider using some of these tested formulations for a "cold-start" application.

Key Words: unburnt hydrocarbons, diffusion, breakthrough curves, TPD, zeolites

*"Dans la nature, tout a toujours une raison.
Si tu comprends cette raison,
tu n'as plus besoin d'expérience"*

Léonard De Vinci (1452-1519)

*A mes parents,
A ma mamie,
A ma filleule,
A tous ceux qui me sont chers.*

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie et de Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de l'Université de Lorraine., dans les locaux de l'UT de Moselle-Est, Département Chimie à Saint-Avold.

Mes premiers remerciements vont bien naturellement à mes deux directeurs de thèse, Mme Gisèle FINQUENEISEL et Mr Bruno AZAMBRÉ, qui après m'avoir supporté en cours, du DUT jusqu'au Master ont tout de même trouvé la force de continuer jusqu'en thèse. Vous m'avez été d'une aide précieuse pendant toutes ces années, notamment grâce à votre disponibilité et votre implication tout le long de la thèse.

Je tenais à remercier plus particulièrement Bruno, avec qui j'ai découvert le monde de la recherche lors de mon stage de Maîtrise. C'est en grande partie grâce à toi que j'en suis là aujourd'hui et je voulais encore te remercier mille fois pour ça. J'espère qu'on aura encore l'occasion de travailler ensemble à l'avenir...

Je remercie le professeur Angélique SIMON-MASSERON et la directrice de recherche Pascale MASSIANI qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Je remercie également vivement les professeurs Valérie SCHAMBER, Maria-Filipa RIBEIRO ainsi que Patrick DA COSTA pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont au Pr. Patrick DA COSTA pour m'avoir accueilli au sein du Groupe de Recherche Internationale (GRI) et pour m'avoir permis d'effectuer un stage de 9 semaines au sein de l'ILRA à Saint-Cyr-L'Ecole.

Merci à Mr Alain KOCH pour sa disponibilité, son intérêt et ses réponses toujours percutantes à mes nombreuses questions et pour m'avoir fait partager son expérience dans le domaine de l'ingénierie et de la recherche. Merci également à Michael BADAWI pour les différentes discussions scientifiques (ou non) qu'on a pu avoir.

Que dire de tous mes partenaires et adversaires que j'ai pu affronter au désormais célèbre baby-foot de Saint-Avold. À commencer par Philippe alias "Facoche" qui fut mon partenaire au sein de la "Facoche Team", Antoine alias "Patron" avec qui j'ai pu avoir des parties mouvementées au point de sortir en sueur. Mais je ne vais pas oublier nos

adversaires du réputé classico, Bruno et Thierry pour leur "zimnyène". Aussi dans le désordre je tiens à remercier Fabrice, Franck, Mireille, Michael alias "Jason", Mouheb, Jean-Paul, Christophe, Didier, Alain, ...

Une attention particulière pour Nader avec qui j'ai pu partager le bureau pendant plus de deux années et avec qui j'ai partagé bien plus que des moments de travail. Je ne pourrai oublier tes expressions "c'est très délicieux", "pff et il touche en plus". Encore une fois merci à toi et tous tes conseils qui m'auront permis de bien débiter la thèse. Il y a désormais une certaine tradition libanaise dans ce bureau puisque maintenant ces moments de rigolade je les partage avec Farah.

Merci à Philippe Klein et Antoine Piscopo avec qui, en plus des moments magiques au baby-foot, j'ai pu partager des moments en dehors de l'UT avec les soirées folles au poker et les apéros (chut!).

J'ai eu l'occasion de travailler à l'UT SGM de Forbach. Je remercie Jérôme Ligneron et Franck Ducos pour leur disponibilité.

Merci également à Fabien Can pour les analyses de l'acidité des zéolithes et pour les différentes discussions et apéros lors des différents GDRJ...

Merci à mes frères Xavier le sale reux reux ou rouquin de malheur et Bidou, mes deux belles-sœurs Susie et Marion pour leur soutien dans les moments difficiles de la thèse, lorsque le moral était au plus bas. Merci également à toute ma famille et mes proches pour m'avoir été d'un soutien terriblement efficace et notamment Christophe et Stéphane les jumeaux indomptables ainsi que Michel avec qui je partageais presque la chambre à la maternité il y a de cela 27 ans désormais. Une pensée aussi pour toi Loïc (ou Bob) avec qui j'ai partagé de nombreux moments!

Merci à tous mes amis pour ces super rencontres et avec qui je partage un lien d'amitié désormais: Rui, Goshia, Alexis, Catarina, Marjorie, Acacio, Agata, Kader...

Finalement mes remerciements les plus chers vont à mes parents qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont motivé, soutenu et poussé tout le long de mes études. J'espère que vous êtes fier de moi comme je suis fier de vous et vous pouvez vous dire qu'au final les sacrifices et les efforts paient toujours...

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I: Etude bibliographique

I. GENERALITES	5
I.1. EVOLUTION DU PARC DIESEL EN FRANCE ET DANS LE MONDE.....	5
I.2. INVENTAIRE DES POLLUANTS A L'ÉCHAPPEMENT DES MOTEURS DIESEL	6
I.2.1. Composition du gazole	6
I.2.2. L'origine des polluants et leurs effets sur la santé et l'environnement	9
I.3. NORMES D'ÉMISSION.....	13
I.3.1. Normes Européennes.....	13
I.3.2. Procédures d'homologation	15
I.3.3. Systèmes de post-traitement catalytique Diesel.....	16
I.4. SOLUTIONS ENVISAGEABLES POUR LE TRAITEMENT DES HC IMBRULES.....	27
I.4.1. Architecture moteur.....	28
I.4.2. Assistance à la montée en température	29
I.4.3. Post-traitement catalytique	29
II. ADSORBANTS ENVISAGEABLES POUR L'ADSORPTION DES HC.....	31
II.1. TAMIS MOLECULAIRES.....	31
II.1.1. Les " Metal Oxyde Framework " ou MOF.....	31
II.1.2. Les silicoaluminophosphates (SAPO).....	32
II.1.3. Les Zéolithes.....	33
II.1.4. Les Mésoporeux Organisés	35
II.2. AUTRES MATERIAUX POREUX	36
II.3. RESUME SUR LES ADSORBANTS ENVISAGEABLES	37
III. DIFFUSION ET ADSORPTION DANS LES ZEOLITHES	38
III.1. PARTICULARITES DE LA DIFFUSION INTRACRYSTALLINE	38
III.1.1. Diffusion dans les matériaux poreux	38
III.1.2. Paramètres affectant la diffusion.....	40
III.1.3. Présence simultanée de plusieurs adsorbats	42
III.2. POSITIONNEMENT DES MOLECULES DANS LA STRUCTURE – MECANISME D'ADSORPTION	43
III.2.1. Nature des sites présents dans la zéolithe	43
III.2.2. Effet de la nature chimique de l'adsorbat.....	45
III.2.3. Effet de la longueur de chaîne.....	48
III.2.4. Effet de la ramification.....	50
CONCLUSIONS	52
REFERENCES.....	54

Chapitre II: Procédures et Techniques Expérimentales

INTRODUCTION.....	58
I. MATERIAUX UTILISES.....	58
I.1. ZEOLITHES COMMERCIALES.....	58
I.2. ZEOLITHES MODIFIEES	59
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	61
II.1. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES	61
II.1.1. Porosimétrie à l'azote	61
II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	63
II.1.3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	64
II.2. CARACTERISATION DES SITES ACTIFS	65
II.2.1. Caractérisation des sites acides	65
II.2.2. Caractérisation des sites rédox (métalliques)	66
III. ADSORPTION DES HYDROCARBURES: COURBES DE PERCEE	67
III.1. CONDITIONS OPERATOIRES	67
III.1.1. Montage expérimental	67
III.1.2. Conditionnement des catalyseurs	69
III.1.3. Composition du mélange gazeux	70
III.2. EXPLOITATION DES SPECTRES IR POUR OBTENIR LES COURBES DE PERCEE.....	70
III.2.1. Elimination des interférences spectrales	71
III.2.2. Calcul des quantités adsorbées à saturation	72
IV. DESORPTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (TPD).....	74
IV.1. COMPOSITION DES MELANGES GAZEUX	74
IV.2. OBTENTION DES PROFILS DE TPD	75
IV.3. DETERMINATION DES QUANTITES DESORBEES LORS DE LA TPD.....	75
V. TESTS EFFECTUES A L'UPMC.....	78
V.1. DESCRIPTION DU MONTAGE	78
V.2. ANALYSES DES GAZ	79
V.3. METHODOLOGIE DE CALCUL	80
V.3.1. Détermination de la capacité d'adsorption des HC	80
V.3.2. Temps de transfert et de réponse des analyseurs	81
V.3.3. Correction des concentrations en HC mesurées	82
REFERENCES.....	84

Chapitre III: Adsorption/désorption d'un mélange modèle d'HC sur la zéolithe HY: Effets du rapport Si/Al et de la présence d'inhibiteurs

INTRODUCTION.....	85
I. CARACTERISATION DES ZEOLITHES COMMERCIALES	86
I.1. CARACTERISATION TEXTURALE ET STRUCTURALE.....	86
I.1.1. Porosimétrie à l'azote.....	86
I.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	87
I.1.3. Spectroscopie Infrarouge en mode ATR.....	88
I.2. CARACTERISATION DES SITES ACIDES PAR SPECTROSCOPIE DE LA PYRIDINE ADSORBEE	89
I.2.1. Etude de la région des hydroxyles après activation	90
I.2.2. Etude des spectres IR de la pyridine adsorbée	91
I.2.3. Quantification de l'acidité	92

II. EFFET DU TYPE DE MELANGE SUR LE COMPORTEMENT D'ADSORPTION/DESORPTION DES HC– CAS DE LA ZEOLITHE HY-100.....	94
II.1. INTERPRETATION DES COURBES DE PERCEE RELATIVES AUX HC SEULS ET EN MELANGE.....	94
II.1.1. Adsorption du propène	97
II.1.2. Adsorption du toluène.....	98
II.1.3. Adsorption du décane	99
II.1.4. Mélange ternaire	100
II.2. INTERPRETATION DES PROFILS DE TPD.....	101
II.2.1. Désorption du propène	103
II.2.2. Désorption du toluène	103
II.2.3. Désorption du toluène	104
III. EFFET DU RAPPORT SI/AL ET DE L'HUMIDITE SUR L'ADSORPTION DU MELANGE TERNAIRE D'HC.....	105
III.1. ETUDE DES COURBES DE PERCEE.....	105
III.1.1. Effet du rapport Si/Al - Atmosphère sèche	106
III.1.2. Effet du rapport Si/Al - Atmosphère humide.....	108
III.1.3. Discussion et conclusions sur les courbes de percée.....	109
III.2. EFFET DU RAPPORT Si/AL SUR LES PROFILS DE TPD DES HC.....	120
III.2.1. Expériences en atmosphère sèche	121
III.2.2. Expérience en atmosphère humide	121
IV. APPLICATION AU "COLD-START": ADSORPTION DES HC DANS LES CONDITIONS OPERATOIRES MODELES DIESEL	123
IV.1. ETUDE DES COURBES DE PERCEE.....	123
IV.1.1. Effet de la présence d'inhibiteurs sur le comportement d'adsorption/désorption de la zéolithe HY-80	123
IV.2. ETUDE DES DESORPTIONS EN TEMPERATURE PROGRAMMEE	126
IV.2.1. Emission des hydrocarbures.....	126
IV.2.2. Quantification des CO _x	127
IV.2.3. Réduction des oxydes d'azote	128
IV.3. TESTS "COLD-START" ET ETUDE DE LA DESACTIVATION	129
IV.3.1. Effet du rapport Si/Al.....	129
IV.3.2. Effet du nombre de cycles.....	132
CONCLUSIONS	134
REFERENCES.....	135

Chapitre IV: Etude de l'impact du cation sur les propriétés d'adsorption et la réactivité de la zéolithe Y

INTRODUCTION.....	137
I. CARACTERISATION DES ZEOLITHES MODIFIEES	140
I.1. CARACTERISATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES	141
I.1.1. Porosimétrie à l'azote (adsorption de N ₂ à 77K)	141
I.1.2. Diffraction des rayons X	143
I.1.3. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse	145
I.1.4. Spectroscopie infrarouge (DRIFTS) du CO adsorbé	147
I.1.5. Spectroscopie infrarouge (DRIFTS) du NO adsorbé	151
I.2. CARACTERISATION DES SITES ACIDES PAR SPECTROSCOPIE IR	152
I.2.1. Etude des sites acides par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée	153
I.2.2. Quantification de l'acidité.....	154
I.3. CONCLUSIONS SUR LES CARACTERISATIONS EFFECTUEES	155

II. MODIFICATION DES EQUILIBRES D'ADSORPTION/DESORPTION DES HC PAR LES CATIONS	157
II.1. ADSORPTION ET SELECTIVITE DES HC	157
II.2. DESORPTION SOUS ATMOSPHERE INERTE	161
II.3. DESORPTION SOUS ATMOSPHERE REACTIVE.....	163
II.3.1. Désorption sous He/O ₂	164
II.3.2. Désorption sous He/NO/O ₂ : influence des NO _x	166
II.4. CONCLUSIONS.....	168
III. ETUDE DES ZEOLITHES MODIFIEES EN MELANGE "COLD-START".....	169
III.1. EFFET DES INHIBITEURS SUR L'ADSORPTION POUR LES ZEOLITHES CU-9.5/Y ET PT-3/Y	169
III.2. PERFORMANCE DES ZEOLITHES MODIFIEES LORS DES TESTS "COLD-START"	171
III.2.1. Quantification des hydrocarbures émis.....	171
III.2.2. Oxydation des hydrocarbures.....	173
III.2.3. Performances en réduction des oxydes d'azote	175
III.2.4. Stabilité des zéolithes modifiées dans les conditions "cold-start"	177
CONCLUSIONS	180
REFERENCES.....	182

Chapitre V: Etude de l'influence de la structure sur les propriétés d'adsorption et de désorption

INTRODUCTION.....	184
I. DESCRIPTION DES DIFFERENTES STRUCTURES	184
I.1. ZEOLITHES A MOYENS PORES	184
I.1.1. Structure MFI (zéolithe HZSM5-11).....	184
I.1.2. Structure FER (zéolithe HFER-20).....	185
I.1.3. Structure Linde A (zéolithe 5A).....	186
I.2. ZEOLITHES A LARGES PORES	187
I.2.1. Structure MOR (zéolithe HMOR-20).....	187
I.2.2. Structure FAU (zéolithe HY-15).....	188
I.2.3. Structure *BEA (zéolithe H β -25).....	189
II. CARACTERISATION DES DIFFERENTES ZEOLITHES COMMERCIALES	190
II.1. CARACTERISATION TEXTURALE ET STRUCTURALE.....	190
II.1.1. Porosimétrie à l'azote.....	190
II.1.2. Diffraction des rayons X.....	191
II.1.3. Spectroscopie IR en mode Réflexion totale atténuée (ATR)	192
II.2. CARACTERISATION DES SITES ACIDES PAR SPECTROSCOPIE IR DE LA PYRIDINE ADSORBEE	193
II.2.1. Etude de la région des hydroxyles après activation	193
II.2.2. Quantification de l'acidité	196
II.3. CONCLUSIONS.....	197
III. ETUDE DES EQUILIBRES D'ADSORPTION/DESORPTION DES HC.....	198
III.1. ADSORPTION DES HYDROCARBURES DANS LES DIFFERENTES STRUCTURES.....	198
III.1.1. Zéolithes HY-15 et H β -25	199
III.1.2. Zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11	200
III.1.3. Zéolithes HFER-20 et 5A.....	202
III.1.4. Discussion	203
III.2. INTERPRETATION DES PROFILS DE TPD.....	209
III.2.1. Désorption du propène sur les différentes zéolithes	210
III.2.2. Désorption du toluène sur les différentes zéolithes	212
III.2.3. Désorption du décane sur les différentes zéolithes.....	212
III.3. CONCLUSIONS.....	213

IV.	ETUDE DE L'ADSORPTION DU MELANGE COMPLET EN CYCLE "COLD-START"	214
IV.1.	PERFORMANCES POUR LE PIEGEAGE DES HC	214
IV.2.	PERFORMANCE DES ZEOLITHES POUR L'OXYDATION DES HC	217
IV.3.	PERFORMANCES EN REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE	219
CONCLUSIONS		221
REFERENCES.....		223
 CONCLUSION GÉNÉRALE		 225

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'activité humaine et notamment le secteur automobile génère une multitude de polluants dont les principaux sont : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC) ainsi que les particules fines (PM). En Europe, la prise de conscience collective en termes d'impact sanitaire et environnemental a conduit l'Union Européenne à réguler ces émissions au travers la mise en place de normes Euro depuis les années 1990. Afin de répondre à ces normes de plus en plus contraignantes, les constructeurs automobiles ont développé des architectures moteur et des systèmes de post-traitement catalytiques adaptés à chaque motorisation. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs automobiles appelés catalyseurs trois voies, destinés aux véhicules à moteur essence, permettent de répondre aux normes actuelles. A titre d'exemple, les véhicules légers à motorisation Diesel construits après le 1^{er} janvier 1997 sont tous équipés d'un catalyseur d'oxydation (DOC) pour le traitement des HC imbrûlés, d'un catalyseur de réduction sélective des NO_x ou d'un piège à NO_x et depuis le 1^{er} janvier 2011 d'un filtre à particule (FAP) catalysé pour le traitement des suies.

Cependant, il convient de signaler qu'encore actuellement, 80% de la pollution hydrocarbonée résiduelle est émise durant les périodes de démarrage à froid, typiquement lors des 120 premières secondes. Pendant cette période, dite de " cold-start ", les HC imbrûlés (ainsi que le CO) ne peuvent être oxydés efficacement par le DOC en raison de températures insuffisantes (< 200-250°C). Pour réduire les émissions, différents systèmes électriques de chauffage des gaz d'échappements et/ou du DOC sont en cours de développement ou encore à l'étude. Néanmoins, la solution la plus prometteuse reste le développement de nouvelles formulations catalytiques.

Dans cette optique, le développement d'un adsorbant (ou d'un catalyseur composite présentant une fonction de stockage) permettant le piégeage des HC imbrûlés à basse température peut être raisonnablement envisagé. Le développement industriel de telles formulations doit répondre à plusieurs critères, notamment: i) un stockage indifférencié des hydrocarbures selon leur taille et famille chimique, y compris en présence d'inhibiteurs

potentiels (eau, CO, NO_x, O₂ etc...) ; ii) des cinétiques de stockage relativement rapides ; iii) des températures de désorption qui coïncident ou dépassent la température de "light-off" du catalyseur d'oxydation; iv) une stabilité hydrothermale et thermique suffisante ainsi qu'un coût raisonnable. Considérant ces aspects et l'importance des zéolithes dans les procédés industriels utilisant les HC, notre choix s'est naturellement porté vers l'étude de formulations à base de ces aluminosilicates microporeux. Les zéolithes offrent l'avantage de présenter des paramètres structuraux et chimiques quasiment ajustables sur mesure, tels que la taille et la forme des pores, l'acidité via le rapport Si/Al ou encore la possibilité de modifier le cation compensateur de charges par échange ionique ou imprégnation (modification de la réactivité de surface).

L'objectif principal de ces travaux de thèse a donc été d'étudier l'influence des paramètres structuraux et chimiques des zéolithes sur le stockage d'un mélange d'HC imbrûlés et leur réactivité de surface en absence/présence d'inhibiteurs. Ce travail répond à un vide dans la bibliographie, car il n'existe peu ou pas d'études académiques dans des conditions représentatives du "cold-start". Au travers de l'étude des processus fondamentaux d'adsorption et de réactivité, nous avons cherché à comprendre quelle formulation zéolithique était la mieux adaptée pour l'adsorption d'un mélange complexe d'hydrocarbures, dans des conditions laboratoire proches de celles d'un effluent diesel. Au travers d'un plan de criblage, nous avons cherché à découpler les effets respectifs de la structure, l'acidité et du cation échangé (Cu, Pt, Cs, Ce...) en organisant l'étude par séries d'échantillons bien caractérisés.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un GDRI (groupe de recherche internationale, CNRS-PAN 2011-2014), réseau qui a été à l'origine de développements de collaborations pendant cette thèse. Ainsi, j'ai eu l'opportunité d'effectuer un stage de 2 mois à l'IJLRA (Institut Jean Le Rond D'Alembert - CNRS UMR 7190) situé à Saint-Cyr-l'École pour la mise au point et la réalisation des tests " cold-start " complets. L'étude de l'acidité des zéolithes a été réalisée en collaboration avec l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers - UMR 7285 CNRS). Une partie des matériaux a été fournie par Instituto Superior Técnico (IST) de Lisbonne.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq grandes parties :

- Le chapitre I sera consacré à une étude bibliographique. La première partie présentera les différents polluants issus des sources mobiles, leur impact sur l'environnement et la santé, ainsi que les systèmes actuels de post-traitement catalytiques. Dans la deuxième partie seront discutés les principaux paramètres affectant la diffusion et le stockage des hydrocarbures dans les matériaux poreux, notamment les zéolithes, ainsi que les mécanismes d'adsorption.
- Le chapitre II portera sur la description des différentes techniques expérimentales employées pour la caractérisation des catalyseurs, ainsi que la description des montages expérimentaux et méthodologies utilisés pour étudier le stockage et la réactivité des HC en absence/présence d'inhibiteurs.
- Le chapitre III aura pour objectif général d'étudier l'influence du rapport Si/Al sur l'adsorption d'un mélange d'hydrocarbures (toluène, propène, décane) sur une série de zéolithes HY, de structure Faujasite. L'effet de la composition gazeuse du mélange d'HC sur les données issues des courbes de percée et de désorption en température programmée (TPD) sera d'abord évalué dans le cas de la zéolithe HY-100. Ensuite, l'influence du rapport Si/Al des zéolithes HY sera étudiée sur les caractéristiques de stockage et de réactivité pour un mélange ternaire d'HC dans des conditions sèches et humides. Finalement, des corrélations seront tentées avec les caractéristiques d'acidité dérivées des analyses effectuées par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée et certains mécanismes seront discutés.
- Le chapitre IV est principalement consacré à l'étude de l'adsorption/désorption du mélange modèle d'hydrocarbures sur une zéolithe HY-5 après échange avec des sels de Cs, Ce, Cu ou Pt. Dans un premier temps, les matériaux échangés seront caractérisés par différentes techniques (porosimétrie, DRX, DR-UV-Vis, FTIR du CO ou de la pyridine adsorbée). Dans un second temps, nous chercherons à étudier l'influence de la présence de métaux sur la sélectivité d'adsorption d'une part, mais également sur les profils de désorption sous atmosphère inerte, oxydante ou en présence d'oxyde d'azote.
- Le chapitre V sera consacré à l'étude élargie de structures zéolithiques présentant des topologies différentes de la faujasite mais de rapports Si/Al sensiblement équivalents.

Dans ce chapitre seront étudiés quels paramètres sont prépondérants pour l'adsorption des hydrocarbures, ainsi que la détermination d'autres structures intéressantes pour le piégeage. Pour cela, une caractérisation structurale, texturale et chimique des différents adsorbants va également être réalisée.

Dans les chapitres III à V, des tests complémentaires appelés test "cold-start" ont été réalisés sur les différents échantillons afin de tester leur réactivité sous des conditions proches des conditions réelles (présence d'inhibiteurs tel que le CO, l'eau, les NO_x, ..).

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités

I.1. Evolution du parc Diesel en France et dans le monde

Bien que la découverte des moteurs Diesel date de la fin du XIXème siècle par un chercheur allemand nommé Rodolph Diesel, il faudra attendre la deuxième partie du XXème siècle pour voir ce moteur se démocratiser sur les routes françaises. Néanmoins, l'essor de la technologie Diesel n'était pas celui qu'elle connaît actuellement, accusée de polluer par ses fumées bleues et ses particules et de faire davantage de bruit comparé aux moteurs essence. En 2010, la proportion de véhicules Diesel représentait environ 70% des véhicules neufs (avec un pic à 77% en 2008) vendus dans l'hexagone contre 40% en 1998 (Figure 1). La tendance est semblable dans le reste de l'Europe avec une augmentation de la vente de véhicules Diesel dans les années 1990 et 2000 pour atteindre en 2010 51,8% de part de marché (Figure 1).

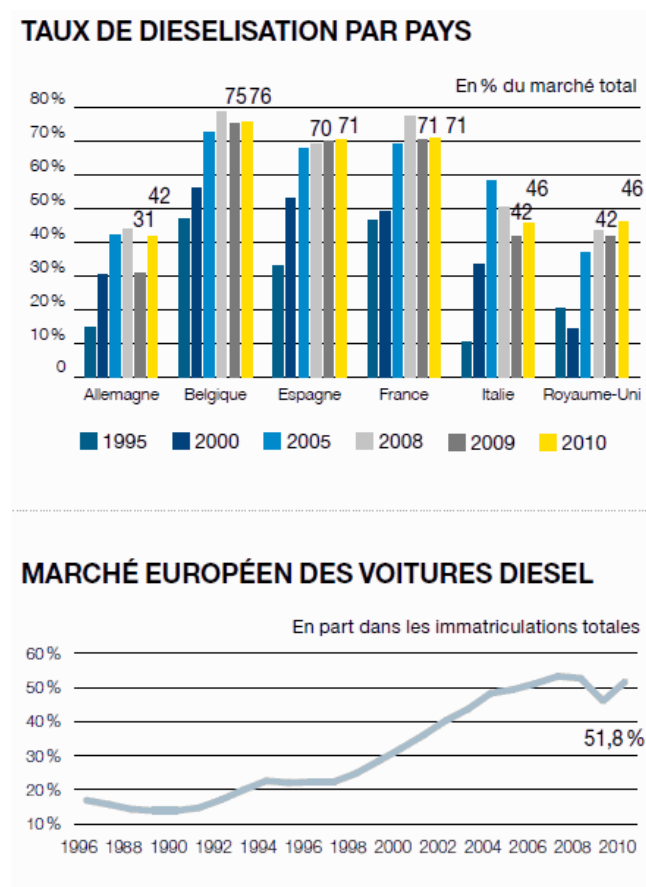


Figure 1: Part de marché des véhicules diesels en France et en Europe entre 1995 et 2010 [1].

Plusieurs aspects semblent expliquer cet engouement pour la technologie Diesel: (i) un prix inférieur du gasoil par rapport à l'essence et ce malgré un coût d'achat supérieur; (ii) au confort apporté par les rampes communes d'injection, (iii) une pollution nettement abaissée par rapport aux anciens moteurs Diesel même si les particules restent un enjeu de société.

La pollution émise par les moteurs Diesel est de plus en plus décriée par des organisations environnementales ou même plus récemment par l'Union Européenne. C'est pourquoi, depuis des années, les constructeurs automobiles cherchent à abaisser leurs émissions au gré des différentes normes Euro de plus en plus contraignantes. Les constructeurs ont orienté leur stratégie de dépollution vers des solutions de post-traitement catalytique. Ainsi, on peut trouver sur une ligne d'échappement différents dispositifs de post-traitement catalytique: (i) un catalyseur DOC ("Diesel Oxidation Catalyst" en anglais) parfois appelé catalyseur d'oxydation bidirectionnel, qui élimine jusqu'à 90% du monoxyde de carbone et des hydrocarbures; (ii) le FAP (filtre à particules) qui élimine jusqu'à 90% des particules ainsi produites et (iii) un catalyseur de réduction des oxydes d'azote.

1.2. Inventaire des polluants à l'échappement des moteurs Diesel

1.2.1. Composition du gazole

Même si le moteur Diesel est un moteur à quatre temps comme le moteur à allumage contrôlé (moteur essence), ils diffèrent par leur mode de fonctionnement. Le moteur Diesel utilise l'auto inflammation du carburant pour enflammer le mélange alors que le moteur essence aura besoin quant à lui d'une étincelle fournie par la bougie. Ainsi la composition du carburant sera différente et on trouvera des coupes plus lourdes d'hydrocarbures (jusqu'à plus de 20 atomes de carbone) dans la composition du gasoil dont un exemple est donné dans le Tableau 1. Au contraire, l'essence présentera quant à elle des n-paraffines, des isoparaffines, des naphthènes, des aromatiques et des oléfines qui auront au maximum 13 atomes de carbone [2].

Bien que la production du gasoil présente un coup de revient supérieur à l'essence, les pouvoirs publics ont favorisé la motorisation Diesel en diminuant les différentes taxes liées à ce carburant sous la pression d'un lobbying mené par le groupe PSA dans les années 1990. Ainsi, à la fin des années 2000, les différents groupes pétroliers sont ainsi obligés d'importer le gasoil de l'étranger et d'exporter l'essence afin de répondre à la forte demande de gasoil en France.

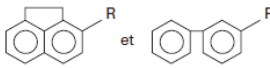
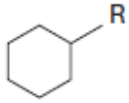
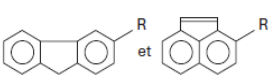
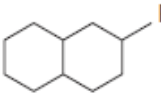
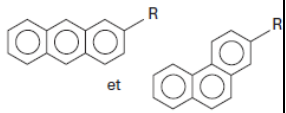
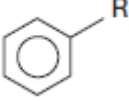
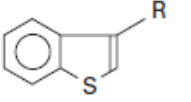
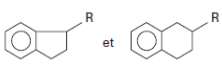
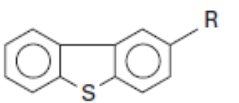
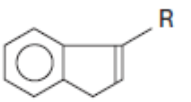
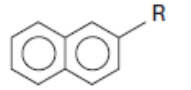
Famille Chimique	Type de motif structural	% massique	Famille Chimique	Type de motif structural	% massique
Paraffine	C_nH_{2n+2}	30,90	Acénaphène et diphényle		2,75
Naphtène non condensé		23,70	Fluorène et acénaphthylène		1,50
Naphtène condensé		15,10	Anthracène et phénanthrène		1,30
Alkylbenzène		9,20	Benzothiophène		1,60
Indane et tétraline		6,40	Dibenzothiophène		0,25
Indène		1,80	Naphtalène		5,50
TOTAL					100,00

Tableau 1: Exemple de composition par familles chimiques d'un gazole commercial. Analyse par spectrométrie de masse des polluants émis à l'échappement [2].

Le principe de fonctionnement et les émissions qui en sont liées vont dépendre de la richesse du mélange qui se définit comme suit:

$$R = \frac{m_{\text{carburant}}(\text{injectée}) / m_{\text{carburant}}(\text{stoechiométrie})}{m_{O_2}(\text{injectée}) / m_{O_2}(\text{stoechiométrie})}$$

Avec R la richesse de la composition, $m_{\text{carburant}}$ la masse de carburant (en g) et m_{O_2} la masse d'oxygène (en g).

- ➔ Une richesse supérieure à 1 correspond au cas où l'on injecterait plus de carburant que d'air (ou oxygène de l'air). C'est le cas de certains points de fonctionnement d'un moteur à allumage commandé (essence) comme par exemple lors d'une accélération.
- ➔ Une richesse de 1 correspond au mélange air/carburant stœchiométrique. C'est le cas du fonctionnement typique d'un moteur essence.
- ➔ Une richesse inférieure à 1 reflète une combustion en excès d'air. Il s'agit du mode de fonctionnement le plus courant en combustion Diesel afin d'augmenter le

rendement, ce qui permet au consommateur de réaliser des économies. L'oxygène non consommé pendant la combustion est rejeté en fortes quantités dans les gaz d'échappement. Ainsi le réglage de la richesse est un paramètre important à contrôler car cela aura un impact direct sur les émissions des différents polluants.

Les principaux composés émis à l'échappement sont de l'eau et du dioxyde de carbone. Néanmoins peu importe le type de motorisation, différents polluants accompagnent les produits de combustion. On trouve du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures imbrûlés (HC), des oxydes d'azote (NO_x) et pour les moteurs Diesel des matières particulaires (PM) dont une approche quantitative est donnée dans la Figure 2. Ce tableau présente les émissions directement mesurées à la sortie d'un bloc moteur Diesel et essence 2 ou 4 temps avant traitement. Bien évidemment il n'y a pas une composition unique des gaz d'échappement mais elle va être également intimement liée à la structure et la puissance du moteur ainsi qu'au mode d'injection du carburant qui sera propre à chaque constructeur automobile mais aussi à la vitesse de l'automobiliste.

Polluants émis et conditions	Moteur Diesel	Moteur essence 4 temps	Moteur essence 2 temps
NO _x	350-1000 ppm	100-400 ppm	100-200 ppm
HC	50-330 ppm C	500-5000 ppm C	20 000-30 000 ppm C
CO	300-1200 ppm	0.1-6 %	1-3 %
O ₂	10-15 %	0.2-2 %	0.2-2 %
H ₂ O	1.4-7 %	10-12 %	10-12 %
CO ₂	7 %	10-13.5 %	10-13 %
SO _x	10-100 ppm	15-60 ppm	≈20 ppm
Particules	65 mg/m ³	-	-
Températures	T.A-650°C	T.A-1100°C	T.A-1000°C
GHSV (h ⁻¹)	30 000-100 000	30 000-100 000	30 000-100 000

Figure 2 : Exemple d'émissions de moteurs Diesel, essence fonctionnant en mélange pauvre ou stoechiométrique [3].

Néanmoins, à l'échelle du laboratoire, les rapports de concentration entre les différents polluants ne seront pas les mêmes afin de s'affranchir de limitations expérimentales. Ainsi, le groupe Renault a utilisé récemment la composition suivante : O₂ (10%), CO₂ (4%), CO (8500 ppm), HCs (1500 ppmC), NO (100 ppm), H₂O (4%) [4].

1.2.2. L'origine des polluants et leurs effets sur la santé et l'environnement

Les concentrations et les origines des différents polluants vont dépendre du carburant utilisé (essence ou gas-oil) mais également de la structure propre à chaque marque automobile. L'origine des différents polluants ainsi que leurs effets sur la santé et l'environnement vont être étudiés dans ce paragraphe.

a) Les oxydes de carbone (CO_x)

Dans les CO_x on retrouve à la fois le monoxyde de carbone (CO) ainsi que le dioxyde de carbone (CO_2). Ils sont les produits de la combustion des hydrocarbures. Si le CO_2 est émis principalement dans le cas d'un mélange stœchiométrique, le CO est quant à lui le produit de la combustion incomplète du carburant (cas d'un mélange riche) : plus la richesse est élevée et plus les niveaux de CO émis sont élevés.

Le CO est extrêmement toxique puisque au-delà de 0,01% vol., les maux de tête surviennent. Un taux de 0,1% vol. est mortel. Dans l'atmosphère, sa durée de vie est courte mais le monoxyde de carbone contribue à l'augmentation des niveaux d'ozone et de méthane, et participe à la formation du " smog " photochimique. Le CO_2 est le polluant le plus connu puisqu'il est accusé de participer activement à l'augmentation de la température au niveau mondial (de par ses propriétés de gaz à effet de serre). De plus il est également accusé de participer à l'acidification des océans, ce qui pourrait amener à terme la disparition de certaines espèces marines sensibles au pH.

b) Les oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote ou NO_x (NO et NO_2) font depuis de nombreuses années l'objet d'études visant à en réduire les émissions en sortie d'échappement. Dans certains cas, N_2O est également inclus mais sa concentration est faible en sortie moteur (2-3 ppm, soit un rapport 100 par comparé aux NO_x émis par un moteur Diesel). La production de NO_x est maximale pour un mélange légèrement pauvre, entraînant une température de combustion élevée et permettant la dissociation des molécules de N_2 et O_2 . A la source de l'émission, NO est principalement présent mais par contact avec l'air, environ 80% du NO se transforme en NO_2 . Trois processus différents sont impliqués dans la formation de NO:

- "NO précoce" ou "prompt NO" formé à partir d'azote moléculaire dans le front de flamme.
- Ce processus proposé pour la première fois par Fenimore en 1971 [5], a une importance

significative dans les conditions de basses températures, de fortes richesses en combustible et dans les zones où les temps de séjour sont courts. Le principal schéma retenu pour ce mécanisme est celui de Fenimore donné en Figure 3.

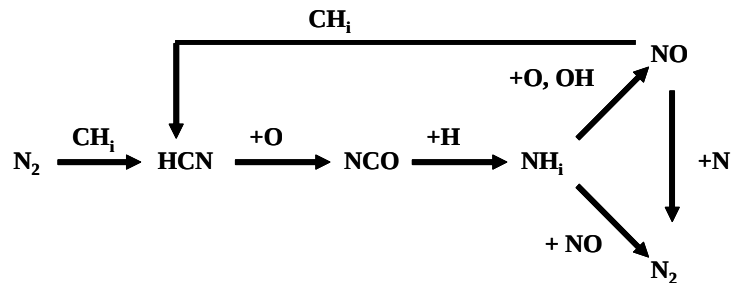
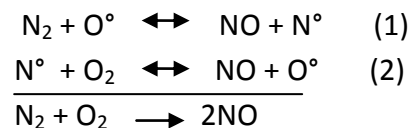


Figure 3: Schéma de formation de NO proposé par Fenimore.

- "NO thermique" provenant des réactions chimiques mettant en jeu l'azote moléculaire de l'air a été proposé par Zeldovich en 1946 et complété par Fenimore en 1971,



Dans ce mécanisme, la réaction (1) est la réaction limitante (≈ 76 Kcal/mol) et ne sera rapide qu'à haute température.

- "NO du combustible" engendré par la présence d'azote dans le carburant mais qui représente qu'une part infime des NOx émis.

Les NOx sont des gaz irritants à des concentrations de quelques ppm. Cependant, les teneurs mesurées en ville sont très faibles (de l'ordre du ppb). Le principal danger présenté par les NOx réside dans le fait qu'ils participent à la formation d'un gaz très irritant : l'ozone. En effet, à la suite d'un mécanisme complexe, les NO_x réagissent avec les Composés Organiques Volatils (COV) dont font parti les HC sous l'effet du rayonnement UV pour former de l'ozone troposphérique [6]. Ils participent également à la formation de pluies acides par réaction entre le NO₂ et l'humidité atmosphérique ou à la formation de "smog" photochimique.

c) Les hydrocarbures imbrûlés (HC)

Contrairement aux NO_x et au CO qui se forment en phase homogène à haute température, la présence d'hydrocarbures imbrûlés à l'échappement est la conséquence

d'effets hétérogènes dans le mélange et au voisinage des parois, donc de phénomènes se produisant à température plus basse ($T < 200^{\circ}\text{C}$). Ces hydrocarbures se présentent sous des formes aussi diverses que les paraffiniques, oléfiniques, acétyléniques ou encore aromatiques [7].

Dans les moteurs Diesel, le carburant séjourne moins longtemps dans la chambre de combustion que dans un moteur essence. Les niveaux d'imbrûlés mesurés sont donc moindres. Deux cas de figure principaux conduisent à l'émission d'HC imbrûlés: le mélange air/carburant est soit trop pauvre soit trop riche localement pour s'auto enflammer ou propager la flamme. Les niveaux d'émissions des moteurs Diesel varient donc beaucoup avec les conditions de marche: les mesures peuvent s'étendre de quelques dizaines de ppm à pleine charge (ou pleine accélération) à 400-500 ppm au ralenti ou à faible charge. En revanche, parmi ces imbrûlés, une proportion non négligeable, contrairement aux moteurs essences, est constituée de composés carbonylés tels les aldéhydes qui peuvent représenter jusqu'à 10% des hydrocarbures [7].

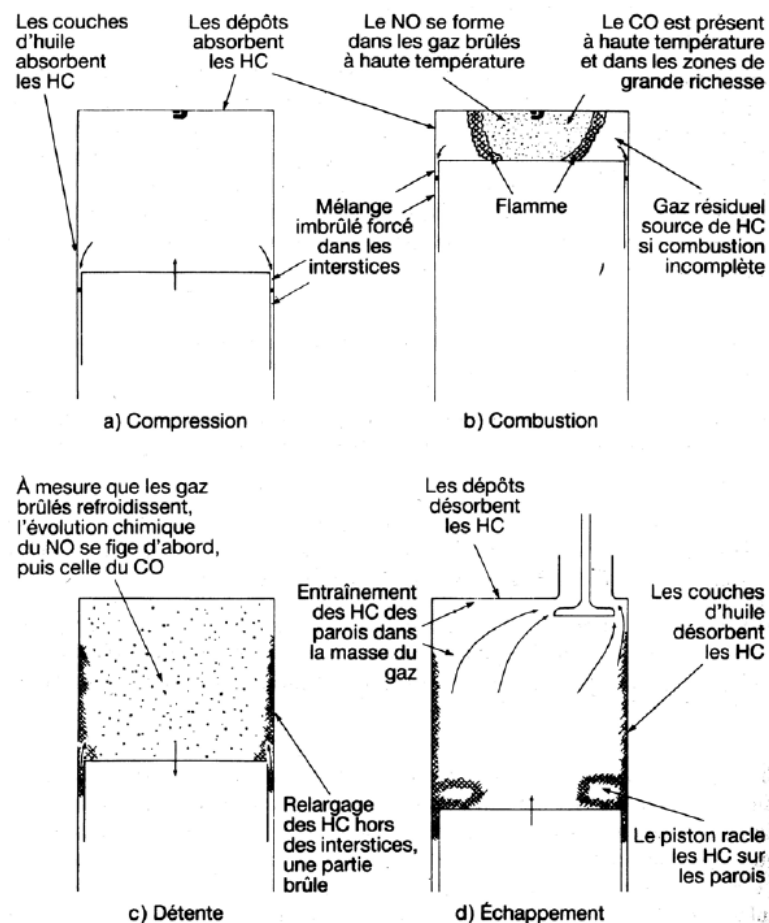


Figure 4: Sources des HC, NO, CO dans un moteur essence 4 temps [8].

Pour ce qui concerne les moteurs essences ou à allumage contrôlé ou commandé (MAC), comme le montre la Figure 4, plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la formation des HC imbrûlés: la trempe de la flamme sur les parois de la chambre, le mélange carburé qui emplit les volumes interstitiels et échappe au processus de combustion primaire, les vapeurs de carburant absorbées lors des phases d'admission et de compression dans le film d'huile tapissant les parois de la chambre et désorbées sous forme de vapeur lors de la détente et de l'échappement. A la sortie d'un MAC, les fractions volumiques d'HC imbrûlés peuvent être de l'ordre de 1000 à 3000 ppm ce qui correspond à environ 1 à 2.5% du carburant alimentant le moteur.

Les hydrocarbures imbrûlés (ex: le *benzène*) peuvent entraîner neurasthénie, dépression et anxiété (de par l'effet déprimant des HC sur le système nerveux). Les muqueuses et la peau peuvent également être irritées en cas d'exposition plus importante. Une exposition chronique et de longue durée peut finalement provoquer des dégénérescences cérébrales et des cancers [8].

d) Les matières particulaires (PM)

Les suies se forment à l'intérieur de la chambre de combustion du moteur, lorsque la température est suffisamment élevée ($T > 1500\text{K}$) dans les endroits où l'oxygène est en défaut (composition riche). En effet, malgré l'injection haute pression du carburant dans les cylindres, le mélange air/carburant n'est pas parfait. Le gazoil brûle alors de manière incomplète. Les chaînes hydrocarbonées qui n'ont pas été complètement oxydées constituent la base de la formation des particules Diesel [9]. La pyrolyse de certaines de ces molécules entraîne la formation d'espèces insaturées. Parmi elles, l'acétylène et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont reconnus comme étant les précurseurs des suies Diesel [9]. La Figure 5 représente la composition d'une particule élémentaire de suie Diesel avec une photo MEB d'un lit de suie. Après la formation des particules élémentaires de carbone amorphe, différentes espèces vont venir s'adsorber à la surface Figure 5. On y trouve des hydrocarbures lourds provenant des HC, des métaux d'usure provenant de la chambre de combustion mais également des traces de sulfate ainsi que de l'eau [9-13]. La coagulation des particules élémentaires conduit à la formation de chaînes pouvant contenir plusieurs centaines de sphérules [12], d'une longueur comprise entre 0,1 et 1 μm [9,11,13]. Ces chaînes peuvent enfin se rassembler en agrégats longs de plusieurs dizaines de microns [9,10].

Les risques liés aux particules Diesel sont liés en partie aux nombreuses espèces toxiques qui sont adsorbées à leur surface. On y trouve notamment les HAP suspectés d'être cancérogène. Le danger réside dans la capacité des particules les plus fines à pénétrer directement dans les alvéoles pulmonaires lorsqu'elles sont inhalées [14], puis dans les systèmes sanguin et lymphatique [15], toujours chargées de leurs espèces toxiques. Les suies Diesel favorisent les réactions allergiques respiratoires (rhinites, asthme). Des effets sur la fonction de reproduction et sur le système cardio-vasculaire sont également suspectés [16].

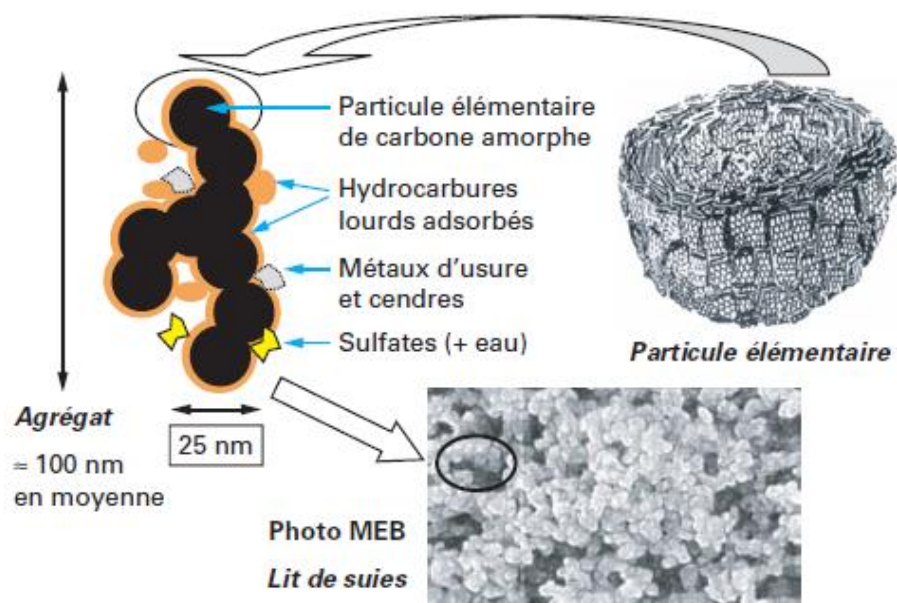


Figure 5: Particules se formant dans la chambre de combustion d'un moteur Diesel (source IFP ENSPM formation Industrie 2008).

1.3. Normes d'émission

L'Union Européenne possède des protocoles très stricts sur la mesure des émissions à l'échappement et a mis au fil des années et des évolutions technologiques une suite de mesures visant à limiter l'émission des différents polluants. Les procédures d'homologation des véhicules et l'évolution des normes européennes seront abordées.

1.3.1. Normes Européennes

Depuis les années 1990, les émissions des principaux polluants issus des sources mobiles sont régulées à l'échelle européenne (Normes Euro, Tableau 2) de plus en plus sévèrement. Il convient de séparer les émissions liées aux véhicules essence et Diesel.

Limites d'émissions UE pour les Véhicules Particuliers - en g/km

Classe	Normes	Année		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	Particules
		NT	TT						
Diesel									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	0,140
	Euro 2 - IDI	1996		1,000	-		0,700	-	0,080
	Euro 2 - DI	1999		1,000	-		0,900	-	0,100
	Euro 3	01/2000	01/2001	0,640	-		0,560	0,500	0,050
	Euro 4	01/2005	01/2006	0,500	-		0,300	0,250	0,025
	Euro 5	09/2009	01/2011	0,500	-		0,230	0,180	0,005
	Euro 6	09/2014	09/2015	0,500	-		0,170	0,080	0,005
Essence									
	Euro 1	1992		2,720	-		0,970	-	-
	Euro 2	1996		2,200	-		0,500	-	-
	Euro 3	01/2000	01/2001	2,300	0,200		-	0,150	-
	Euro 4	01/2005	01/2006	1,000	0,100		-	0,080	-
	Euro 5	09/2009	01/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a
	Euro 6	09/2014	09/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005a

NT (nouveau type) les nouveaux modèle doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée

TT (tout type) : tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d'entrée en vigueur indiquée

CO monoxyde de carbone ; HC hydrocarbures imbrûlés ; HCNM hydrocarbure non méthanique ; NOx oxydes d'azote

a : pour moteur à Injection Directe d'Essence mélange pauvre seulement

Note : dès 2000, suppression dans le cycle d'essai des 40 premières secondes de mise en température moteur

Tableau 2: Tableau récapitulatif des différentes normes EURO [17].

Le seuil limite des différents polluants dépend du mode de fonctionnement du moteur. Ainsi pour le CO par exemple, dès la norme Euro 2, le seuil limite des véhicules essence est supérieur aux moteurs Diesel. De par leurs émissions moindres en HC, les moteurs Diesel n'ont pas spécifiquement de seuil limite pour les HC mais sont comptabilisés avec les NOx sous la forme HC+NO_x (seuil de 0,170 g/km pour la norme Euro 6). En revanche, pour les véhicules essence, les HC et les NO_x ont respectivement un seuil de 0,100 et 0,060 g/km. De même, l'émission des particules est limitée pour les moteurs essence depuis la norme Euro 5 avec un seuil à 0,005 g/km qui est identique aux moteurs Diesel (dont l'émission est régulée depuis 1992). Désormais les normes EURO vont plus loin puisque les constructeurs doivent garantir la durabilité des dispositifs de contrôle de la pollution pour une distance de 160 000 km au minimum à partir de la norme Euro 5 (80 000km pour les normes Euro 2 à Euro 4).

Pour vérifier si les véhicules respectent ces normes, l'Union Européenne a mis en place des procédures d'homologations strictes avec soit des cycles urbains soit des cycles extra-urbains.

1.3.2. Procédures d'homologation

En ce qui concerne les Normes Européennes, l'homologation des véhicules se déroule sur un banc à rouleaux dynamiques. Le cycle entier inclut 4 segments ECE (European Driving Cycle, Figure 6 A) suivis d'un EUDC ou "Extra Urban Driving Cycle" (Figure 6 B).

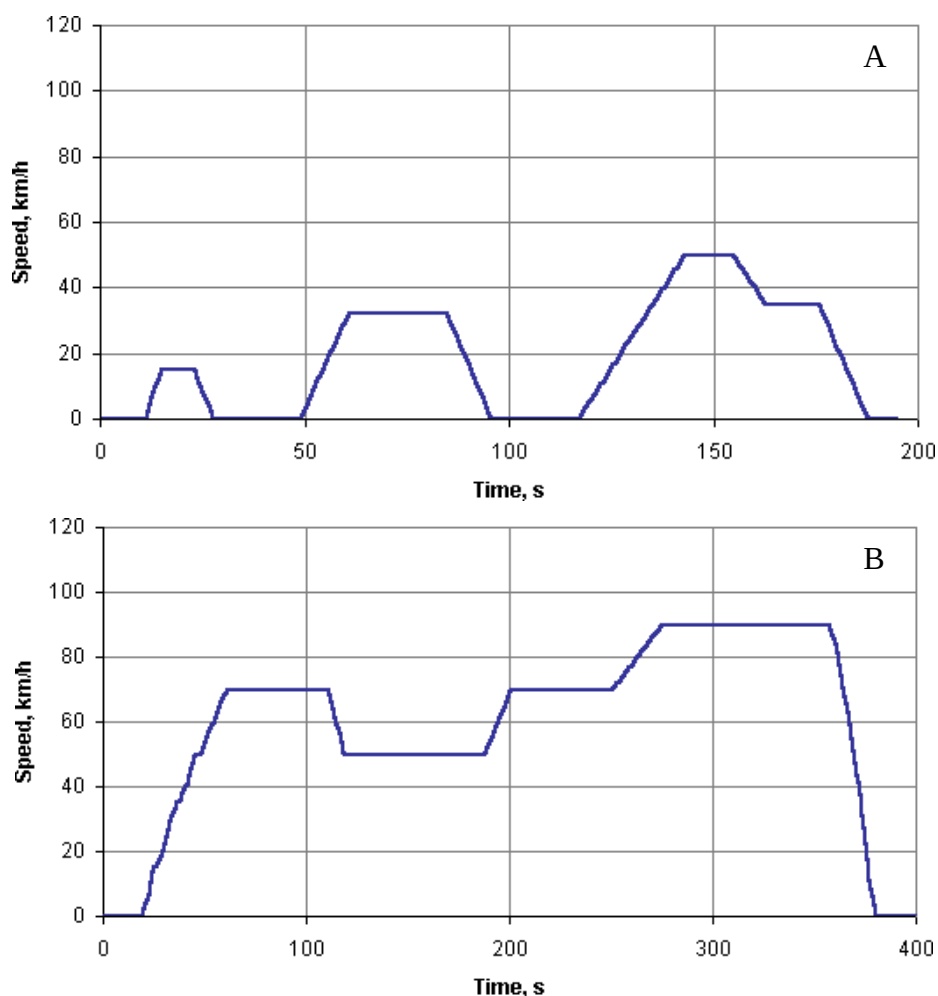


Figure 6: Cycle ECE-15 (A) et EUDC (B) [18].

Préalablement le véhicule reste 6 heures à 20-30°C. Il est démarré et la détection des polluants démarre de suite. Il s'agit du " *New European Driving Cycle* " ou NEDC, car avant 40s au ralenti étaient requis) pénalisant très fortement les émissions de CO et HC car émis à froid. Les émissions sont échantillonnées selon le système "Constant Volume Sampling", analysées, et exprimées en g/km.

ECE est un cycle urbain connu aussi comme UDC (Urban Driving Cycle) et censé représenter les conditions de conduite dans une ville comme Paris ou Rome sur une distance de 1,013 km et une durée de 195 s, soit une vitesse moyenne de 18,7 km/h. Il se caractérise

par des vitesses, des charges, des températures de gaz faibles. Le cycle EUDC prend en compte un roulage plus rapide de type extra urbain. Il comporte 6,955 km pour une durée de 400 s soit une vitesse moyenne de 62,6 km/h.

1.3.3. Systèmes de post-traitement catalytique Diesel

Depuis l'introduction des premiers systèmes de post-traitement catalytique, les constructeurs automobiles n'ont cessé de les complexifier pour atteindre maintenant un système qui peut être composé jusqu'à quatre catalyseurs consécutifs comme c'est le cas par exemple chez Mercedes avec le système Bluetec.

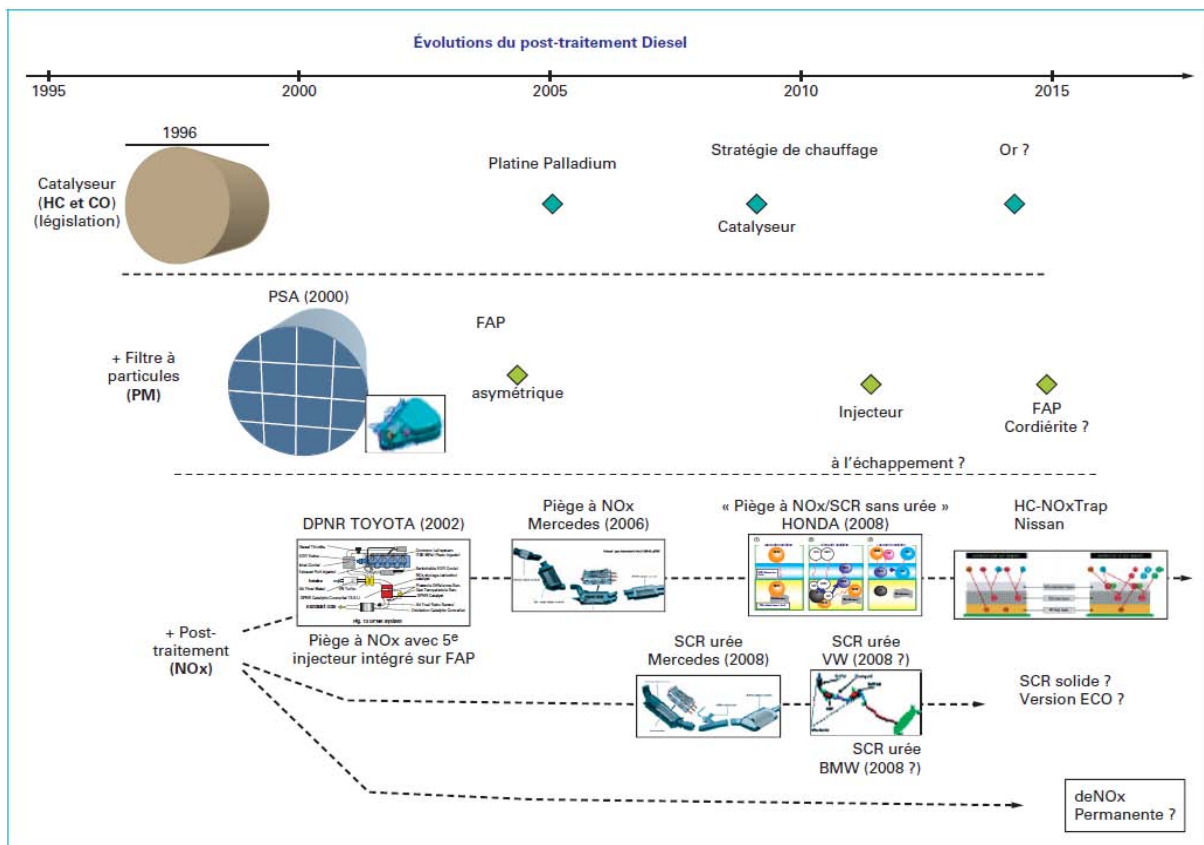


Figure 7: Évolution des systèmes de post-traitement Diesel depuis 1995 et extrapolé à 2015 (source PSA).

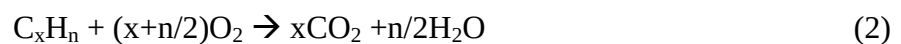
La formulation et l'ordre dans lequel les différents catalyseurs vont intervenir vont dépendre des réactions mises en jeu et de la température dans la ligne d'échappement. De manière générale, l'ordre sera le suivant: le catalyseur d'oxydation puis le filtre à particules et enfin le catalyseur de stockage et de conversion des oxydes d'azote. Chaque constructeur automobile a donc mis en place son propre système de post-traitement (Figure 7). On peut ainsi trouver le DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction) chez Toyota, le piège à NO_x chez

Mercedes ou encore le " HC-NOx Trap " chez Nissan. Pour ce qui est du DOC, l'or semble dans le futur être une alternative au platine et au palladium qui voient leurs prix sans cesse augmenter sur les marchés. De plus en plus d'études montre que l'or présente finalement des propriétés intéressantes d'oxydation [19-22].

Dans ce paragraphe seront donc abordés les principaux systèmes de dépollution actuellement commercialisés comme l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone sur un catalyseur d'oxydation Diesel (DOC). Il sera également abordé la réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azotes par l'ammoniac ou les hydrocarbures ainsi que le piégeage et l'oxydation des particules dans le filtre à particules (FAP).

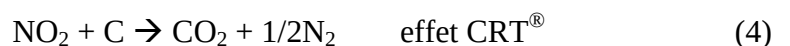
a) Oxydation des HC et du CO: catalyseur DOC

Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) a été introduit pour la première fois dans les années 70 sur des engins de chantier afin de limiter les émissions polluantes en monoxyde de carbone et en hydrocarbures imbrûlés selon les équations (1) et (2):



Cependant, son application pour un usage courant sur les véhicules particuliers n'a débuté que dans les années 80. Lorsque la température est suffisamment élevée, (en général lorsque $T > 200^\circ\text{C}$), les rendements dépassent aisément les 90%. A l'inverse des moteurs à allumage contrôlé, les moteurs Diesel possèdent une très forte concentration en dioxygène dans les gaz d'échappement. C'est cet excès de dioxygène qui explique notamment les bons rendements obtenus pour les DOC.

Avec l'émergence des filtres à particules (rendu obligatoire depuis 2009 et la norme Euro 5), les constructeurs automobiles trouvent de nouvelles applications au catalyseur d'oxydation. En effet, de par ses propriétés oxydantes le DOC permet également de produire NO_2 (eq. 3, considéré comme un oxydant plus puissant que O_2), qui sera utilisé comme agent oxydant pour l'oxydation des particules dans le FAP grâce à l'effet CRT (Continuously Regenerating Trap) développé par Johnson Matthey (4):



Enfin la dernière fonction du catalyseur DOC va être une fonction de "réchauffage du FAP" lorsque celui-ci va être régénéré. Cette application est rendue possible par le fort exotherme généré lors du processus d'oxydation du CO et des HC.

Avec les kilomètres, des phénomènes de vieillissement viennent impacter les performances et les différentes propriétés catalytiques du DOC. Il existe deux types de vieillissement: (i) le premier est le vieillissement thermique qui intervient très rapidement durant les premiers kilomètres en raison des hautes températures dues à la régénération du FAP. Ce phénomène tend à se stabiliser avec les kilomètres; (ii) le deuxième type de vieillissement concerne l'empoisonnement chimique au soufre et aux résidus de lubrifiants qui vient s'ajouter au vieillissement thermique.

Les différentes contraintes (Figure 8, imposées par l'UE, d'ordre technologique, financier, ...), imposent aux constructeurs d'adapter les différentes formulations au fur et à mesure du temps.

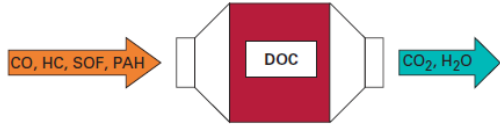
Catalyseur d'oxydation Analyse fonctionnelle	
Fonctions principales	Oxydation CO et HC
Fonctions secondaires	– Oxydation NO (effet CRT) – Exothermie (régénération du FAP) – Oxydation PAH et SOF
Contraintes	– Activité basse température élevée notamment lors de l'amorçage (<i>light-off</i>) – Durabilité (> 160 000 km) – Résistance aux SOx et à la température (^a 750 °C) – Charge en métaux précieux (Pt et Pd) faible
Statut	Technologie commerciale

Figure 8: Fonctions et contraintes des catalyseurs d'oxydation Diesel [23].

Si l'activité catalytique du DOC provient de l'utilisation de métaux précieux comme le Pt, ce dernier présente des problèmes de coût et de frittage à hautes températures. Les industriels emploient généralement des catalyseurs bimétalliques Pt/Pd qui permettent non seulement de stabiliser le platine à la surface mais également d'augmenter les propriétés oxydantes vis-à-vis des HC (Figure 9A). L'autre raison au remplacement progressif du platine par le palladium est d'ordre financier. En effet, en 2009, le platine s'échangeait à un prix environ six fois supérieur à celui du palladium (Figure 9B) et ce en raison de l'émergence et du développement du parc automobile dans des pays comme l'Inde, le Brésil ou la Chine.

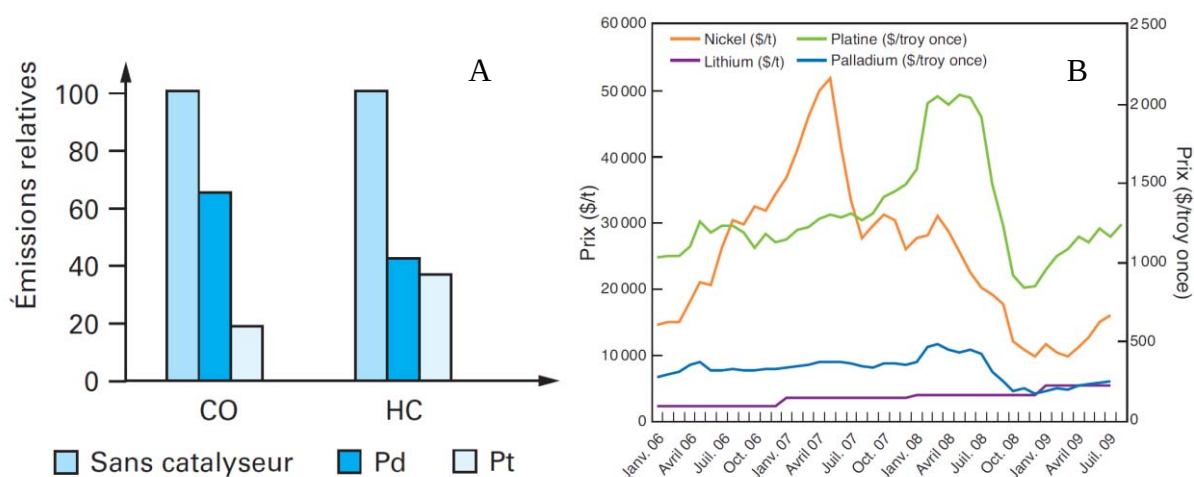


Figure 9 : (A) Emissions relatives de CO et d'HC en sortie de catalyseur DOC respectivement à base de Pd et Pt [23] ; (B) Evolution du prix des métaux précieux en \$/tonne [24].

Les constructeurs automobiles vont également ajuster les formulations du DOC en fonction de la quantité de soufre présente dans le carburant (Figure 10). En raison des conditions particulières favorisant l'oxydation, le soufre présent dans le carburant peut être oxydé sous forme de SO_3 puis réaction avec les vapeurs d'eau selon les équations (5) et (6) :



Ces vapeurs sulfuriques peuvent s'adsorber sur les matériaux supports du *washcoat* (consistant en une enduction du matériau catalytique sur un support) et former des sulfates d'aluminium qui peuvent se décomposer eux-mêmes ultérieurement et reconduire à l'émission de SO_2 . L'adsorption d'oxydes de soufre sur la surface des matériaux du *washcoat* entraîne la perte progressive des propriétés catalytiques (température d'amorçage des catalyseurs retardée).

Pour parer à ce problème, différentes solutions existent concernant les matériaux utilisés pour le *washcoat* :

- ✓ Remplacer l'alumine par des oxydes supports insensibles au soufre comme la silice ou le dioxyde de titane [25] (ces derniers peuvent toutefois présenter un manque de stabilité thermique pour certaines applications) ;
- ✓ Des oxydes offrant le meilleur compromis : faible rétention du soufre et très grande stabilité thermique ont été développées. Il s'agit d'oxydes mixtes alumine-silice ou zircone-silice [26] ;

- ✓ Doper sélectivement les formulations catalytiques à base de Pt avec l'oxyde de vanadium pour inhiber la réaction d'oxydation de SO_2 [27]. Les risques de volatilisation de V_2O_5 lorsque la température excède 700°C conduisent à limiter cette solution aux applications basses températures.

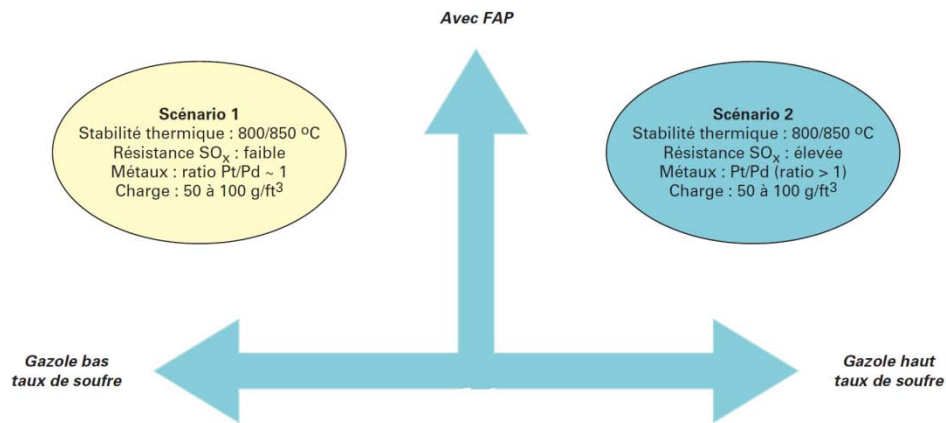


Figure 10: Principaux scénarios envisagés lors de la mise au point d'une formulation de catalyseur d'oxydation Diesel [23].

b) Traitement des particules Diesel: filtre à particules catalysés (FAP)

Après le catalyseur Diesel d'oxydation, se trouve le filtre à particules. La formation des particules est expliquée (cf. partie I.2.2.d).

Le filtre à particule est composé d'un matériau poreux, généralement du carbure de silicium (mais on peut également trouver de la cordiérite, de la mullite ou du titanate d'alumine). Le but pour les industriels va être de trouver un compromis au niveau de la porosité. Une augmentation de la porosité va induire une dégradation des performances de filtration mais il est nécessaire de maintenir une certaine porosité pour éviter les contre-pressions trop importantes. Globalement les constructeurs ont opté pour une porosité de 43% et une taille de pore de $12\mu\text{m}$.

Néanmoins, avec l'accumulation des particules dans le filtre, la porosité diminue et il est donc nécessaire de régénérer le filtre en oxydant les particules à une température nécessitant au minimum 550°C pour initier la réaction d'oxydation. Dans les conditions normales de fonctionnement, les zones où la température atteint les 600°C sont très limitées limitant ainsi la régénération naturelle du filtre. Cette régénération devra donc être assistée soit par du NO_2 généré par le DOC (effet CRT) ou alors employer des procédés permettant d'assister cette régénération.

Deux grands autres types de filtres à particules ont réussi à s'imposer sur le marché (Figure 11) [23].

- Le filtre à particules additivé repose sur le principe de l'introduction automatique dans le carburant d'un additif à base d'oxyde métallique (cérium, fer, ...) très faiblement dosé (5 à 7 ppm) qui lors de la combustion des particules va assister leur oxydation en initiant les réactions. Ainsi la température de combustion est abaissée de 550 à 400-450°C avec des cinétiques améliorées. Il s'agit du système employé par PSA.
- Le filtre à particules catalysé est composé d'un revêtement catalytique à base de platine, palladium, alumine et cérine (proche de ce qui peut être utilisé sur un DOC) qui est déposé dans la structure poreuse du filtre. Ce revêtement permet d'initier et de faciliter la régénération par effets thermiques locaux engendrés par l'oxydation des HC et du CO émis lors des phases de régénération du filtre. Il s'agit du système employé par Renault.
- Il est également possible de coupler directement le stockage/réduction des NO_x avec l'oxydation des suies Diesel sur une seule monolithe. Il s'agit du catalyseur DPNR développé par Toyota. En phase pauvre, NO s'oxyde en NO_2 sur les sites de platine. Une part de NO_2 ainsi formée est stockée et la part restante participe à l'oxydation des suies suivant l'équation (4). En phase riche, la présence de réducteurs permet de réduire les NO_x adsorbés dans le système, libérant ainsi de l'oxygène pour la combustion des suies.

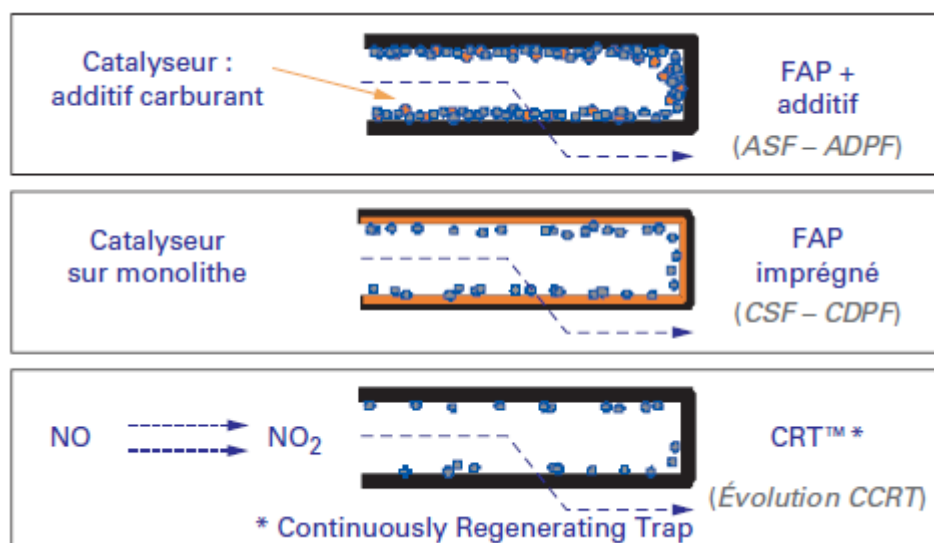


Figure 11: Schéma des trois types de filtre à particules [23].

c) Elimination des oxydes d'azotes (NO_x) par catalyse et/ou stockage

Le dernier système de catalyse que l'on peut retrouver sur une ligne d'échappement est le catalyseur de réduction catalytique sélective (SCR) ou de stockage des oxydes d'azote (NO_x) plus communément appelé catalyseurs de déNO_x.

La réduction des oxydes d'azote constitue un véritable défi technologique puisque la fenêtre de richesse de ces moteurs est défavorable aux réactions de réduction des NO_x à l'inverse de l'oxydation du CO et des HC (du fait de la présence en très large excès d'oxygène dans le milieu) (Figure 12). Au contraire, la réduction des NO_x est facilitée lorsqu'on est en présence d'un large excès de carburant (milieu riche sur la Figure 12, donc de réducteurs potentiels). Il est possible d'observer que la conversion des NO_x, HC et CO présente le meilleur compromis pour une richesse égale ou très légèrement inférieure à 1 (mélange stœchiométrique): il s'agit du principe de fonctionnement des moteurs essence.

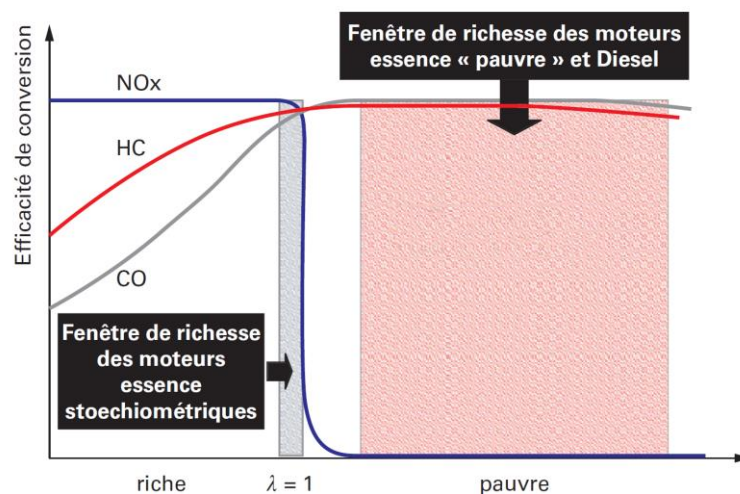


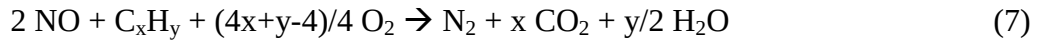
Figure 12: Fenêtre de richesse des émissions issues d'un moteur essence fonctionnant en mélange pauvre ou de moteurs Diesel (zone rouge sur la figure). La zone grise indique la fenêtre de richesse stœchiométrique d'un moteur essence [23].

Pour les motorisations Diesel, il existe aujourd'hui différents systèmes commerciaux pour traiter les oxydes d'azote: les pièges à NO_x et la réduction catalytique sélective à l'ammoniac (grâce à un précurseur commercial contenant de l'urée) ou aux hydrocarbures.

SCR par les hydrocarbures imbrûlés :

L'avantage des hydrocarbures imbrûlés est qu'ils sont directement présents dans les gaz d'échappement. Les catalyseurs les plus utilisés sont généralement Pt/Al₂O₃ ou des zéolithes échangées de type Cu/ZSM5 [23]. Ces métaux de transition présentent l'avantage

d'être actifs en oxydation. De plus, le platine est efficace à basse température (environ 200-250 °C, Figure 13) et est peu affecté par la présence d'eau ou de soufre [28]. Le catalyseur Cu/ZSM5 présente une activité légèrement supérieure mais est actif dans une plage de températures plus élevée (350-500°C). La réaction globale de la réduction des NO_x en mélange riche en présence d'HC est la suivante [29] :



Le rendement de conversion des NO_x va également dépendre de plusieurs paramètres comme le catalyseur utilisé, la température appliquée, la nature du support ou la nature des hydrocarbures utilisés. Ainsi, il est possible d'observer une activité décroissante en déNO_x suivant l'ordre : oxygénés > alcènes > alcanes [30].

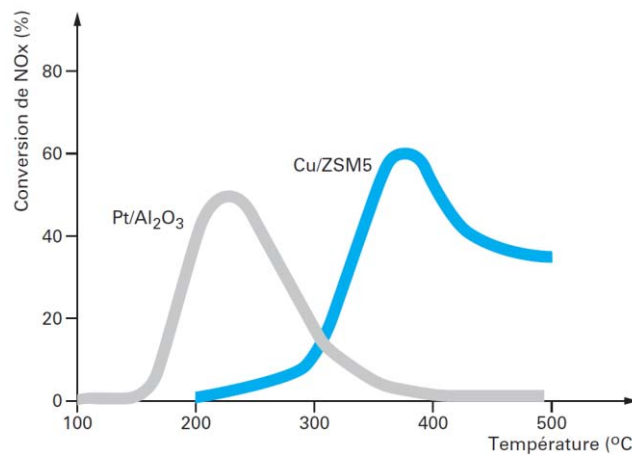


Figure 13 : Rendement en conversion des NO_x (HC₁/NO_x=6) pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Cu/ZSM5 [28].

Néanmoins l'utilisation des HC comme réducteurs potentiels présente quelques désavantages : (i) un rendement pour les véhicules particuliers trop faible (inférieurs très souvent à 60%, Figure 13) ; (ii) des fenêtres de fonctionnement encore trop étroites ; (iii) une stabilité thermique insuffisante ; (iv) l'ajout d'hydrocarbures pour le traitement des NO_x entraîne une surconsommation de carburant. Mais depuis 2010, des études menées par General Electrics (GE) et Umicore [31] relancent l'intérêt de l'utilisation des HC notamment pour les poids lourds. Pour parer à ces problèmes de fenêtre de fonctionnement et de rendement de conversion, les industriels privilégient actuellement la technologie de la réduction des oxydes d'azote à l'ammoniac (NH₃-SCR) grâce à un précurseur commercial à base d'urée.

SCR par l'ammoniac :

Le fonctionnement de cette technique repose sur un principe complexe qui utilise un système de dosage et de vaporisation d'urée dans la ligne d'échappement, un catalyseur spécifique de réduction des NO_x par NH₃ (ayant aussi une fonction d'hydrolyse de l'urée) et enfin un catalyseur d'oxydation sélective de l'ammoniac n'ayant pas réagi pour la réduction des NO_x. La Figure 14 représente les différentes étapes de la réduction des oxydes d'azotes à l'ammoniac.

Le support le plus couramment utilisé est l'oxyde de vanadium (V₂O₅), modifié par l'adjonction d'oxyde de tungstène (offrant une meilleure stabilité thermique) et supporté par des oxydes tels que TiO₂, Al₂O₃ et SiO₂ [32]. Ces catalyseurs ont l'intérêt de présenter une large plage de température de fonctionnement, entre 200 et 550°C, correspondant aux températures rencontrées en sortie d'échappement Diesel.

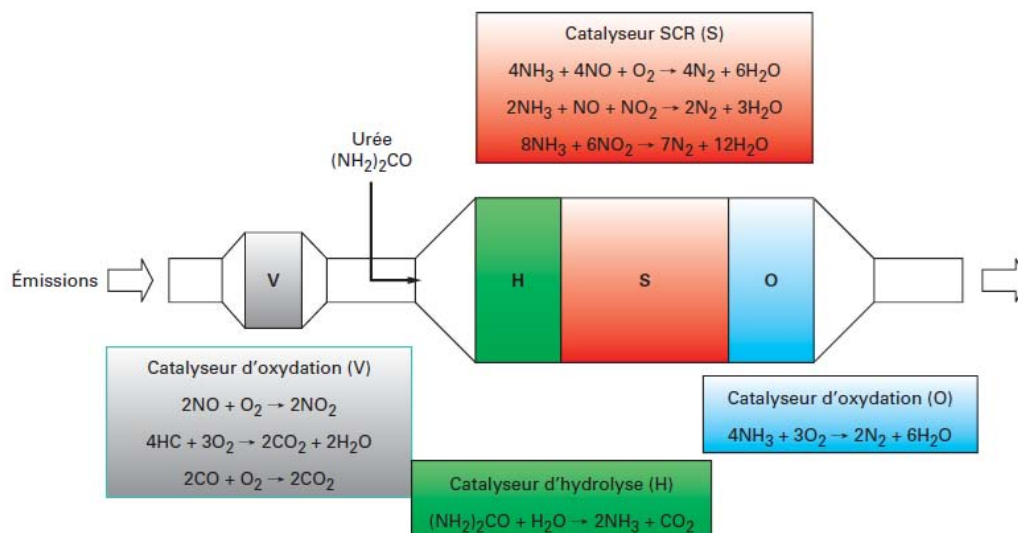
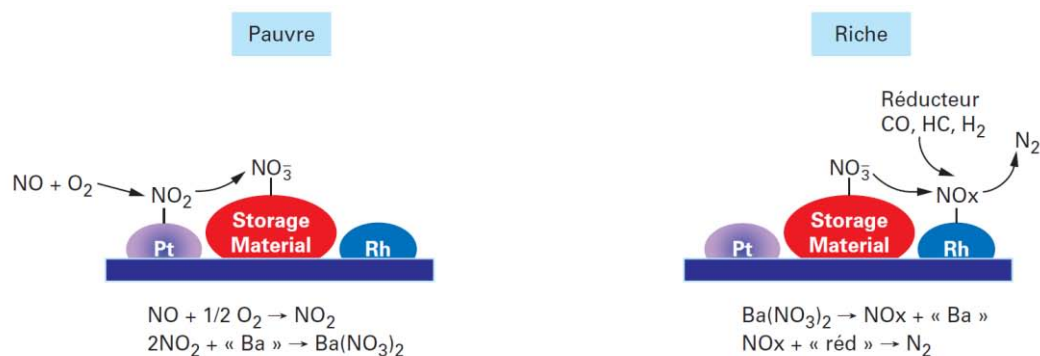


Figure 14 : Dispositif de réduction des NO_x par injection d'urée liquide dans la ligne d'échappement [23].

D'autres catalyseurs sont également à l'étude pour la SCR à l'ammoniac. Ainsi des études ont été menées sur des zéolithes échangées avec des métaux de transition tels que Fe [33,34], Cu [35,36], Mn [37] ou Ce [38,39]. Rahkamaa-Tolonen *et al.* [40] ont reporté que les catalyseurs à base de zéolithes étaient très actifs en SCR. Ils remarquèrent que les activités à basse et haute température étaient supérieures à l'activité des catalyseurs commerciaux à base de vanadium.



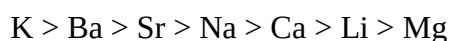
Phase 1 : en milieu oxydant (pauvre) oxydation du NO et stockage sous la forme de nitrates sur des sites dédiés sur support
Phase 2 : en milieu réducteur (riche) désorption des NO_x et réduction sous la forme azote (N₂)

Figure 15: Principe du piège à NO_x [23].

Les pièges à NO_x:

Pour pallier au problème d'émission d'ammoniac qui peut survenir en dépit du catalyseur d'oxydation, le piège à NO_x (ou NSR ou encore "NO_x-trap" en anglais) a été introduit au début des années 2000 par le groupe Toyota. Le principe de ce piège repose sur les propriétés oxydoréductrices et acido-basiques des matériaux composant la formulation catalytique. Le mécanisme catalytique repose sur deux séquences illustrées sur la Figure 14. Le principe du piège à NO_x repose en deux phases : (i) en phase pauvre, NO est oxydé sur des sites de platine et stocké ; (ii) grâce à des impulsions en phase riche, les NO_x stockés désorbent et sont réduits sur des sites tel que le rhodium. L'utilisation d'une telle technologie permet d'atteindre un taux d'élimination des NO_x de plus de 80% [41].

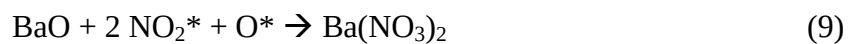
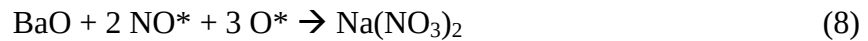
Différents éléments peuvent être actifs pour le stockage des NO_x comme des alcalins (K, Na, Li, Cs), des alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr, Mg) ou des terres rares (La, Pr, Nd, Y, Ce). Les performances de plusieurs alcalins et alcalino-terreux à 350°C ont été évaluées par Kobayashi *et al.* [42]. Ces auteurs ont classé ces éléments par ordre décroissant de capacité d'adsorption comme suit :



Le baryum reste cependant l'élément le plus utilisé pour le stockage même si des études récentes montrent que l'utilisation des terres rares offre des capacités de stockage importantes [43,44]. Les NO_x peuvent être adsorbés selon deux voies différentes menant *in fine* au nitrate de Baryum (Ba(NO₃)₂) : la route dite "nitrite" et la route dite "nitrate". Différentes études [45-49] ont été menées sur des catalyseurs contenant du platine et/ou du

baryum à différentes teneurs, déposés sur alumine à 300°C, en présence de 500 ppm de NO ou NO₂ et 7% O₂ dans N₂.

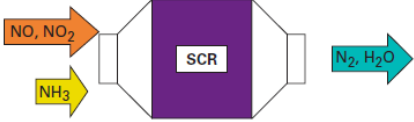
- La proximité d'un site de platine avec un site de stockage va permettre de favoriser la route " nitrite " selon les équations :



- La route de stockage directe de NO₂ sur le baryum appelée "nitrate" est proposée par Nova *et al.* [46] selon la réaction globale :



Les principaux facteurs de désactivation des pièges à NO_x restent les oxydes de soufre (SO_x) et ce même à des concentrations très faibles dans les gaz d'échappement mais également lorsque la température excède les 800°C. En effet le soufre aura tendance à réagir avec les alcalins comme le baryum pour former des sulfates de baryum stables (BaSO₄) ce qui empoisonne de façon quasi-irréversible les sites de stockage.

Catalyseur DeNOx SCR-urée Analyse fonctionnelle	
Fonctions principales	Réduction des NOx par NH ₃
Fonctions secondaires	Hydrolyse de l'urée Stockage de NH ₃
Contraintes	– Activité maximale entre 150 et 500 °C – Stabilité thermique jusqu'à au moins 800 °C – Résistance aux SOx et aux HC – Pas de fuites de NH₃ – Sélectivité en N₂ maximale (pas de N₂O) – Limiter au maximum l'impact du ratio NO₂/NOx sur la performance
Statut	Technologie commerciale pour les poids lourds Technologie en voie de commercialisation pour les véhicules particuliers

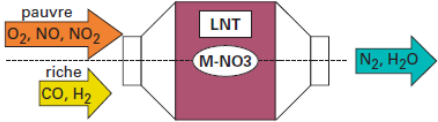
Catalyseur NOx-Trap Analyse fonctionnelle	
Fonctions principales	Oxydation NO et stockage des NOx Réduction des NOx
Fonctions secondaires	Oxydation CO et HC
Contraintes	– Activité basse température élevée (150 à 300 °C) – Durabilité (> 160 000 km) – Résistance aux SOx et à la température (~ 800 °C) – Charge en métaux précieux (Pt et Pd) faible – Limiter la surconsommation associée aux cycles pauvre/riche et aux régénérations périodiques (désulfatations)
Statut	Technologie commerciale

Figure 16: Fonctions principales et contraintes de la technologie piège SCR (A) et piège à NOx (B) [23].

Le choix entre SCR et piège à NO_x va être gouverné par les contraintes liées à chacune des techniques. Les fonctions et contraintes des deux technologies sont résumées sur la Figure 16. Si les deux systèmes présentent une bonne activité entre 150 et 300°C, une bonne résistance aux SO_x , ils se différencient notamment par le surcoût engendré. La technologie SCR implique de remplir le réservoir de précurseur commercial d'urée alors que la technologie "NO_x-Trap" entraîne une faible charge en métaux précieux et une surconsommation associée aux cycles pauvre/riche et aux régénérations périodiques (désulfuration).

1.4. Solutions envisageables pour le traitement des HC imbrûlés

Avec l'arrivée prochaine de la norme Euro 6, les constructeurs automobiles vont devoir se pencher sur la pollution émise en dessous des températures de "light-off" (température à partir de laquelle on obtient 50% d'oxydation des HC) des catalyseurs (200-250°C). En effet, 80% de la pollution résiduelle provient désormais de ces phases dites à froid et notamment l'émission des hydrocarbures imbrûlés. Il existe plusieurs moyens pour que le catalyseur DOC soit plus efficace lors du démarrage à froid comme l'illustre la Figure 17. Dans le prochain paragraphe, nous allons donc étudier quelles sont les solutions envisageables pour traiter ce problème des HC afin de respecter la prochaine norme Euro 6.

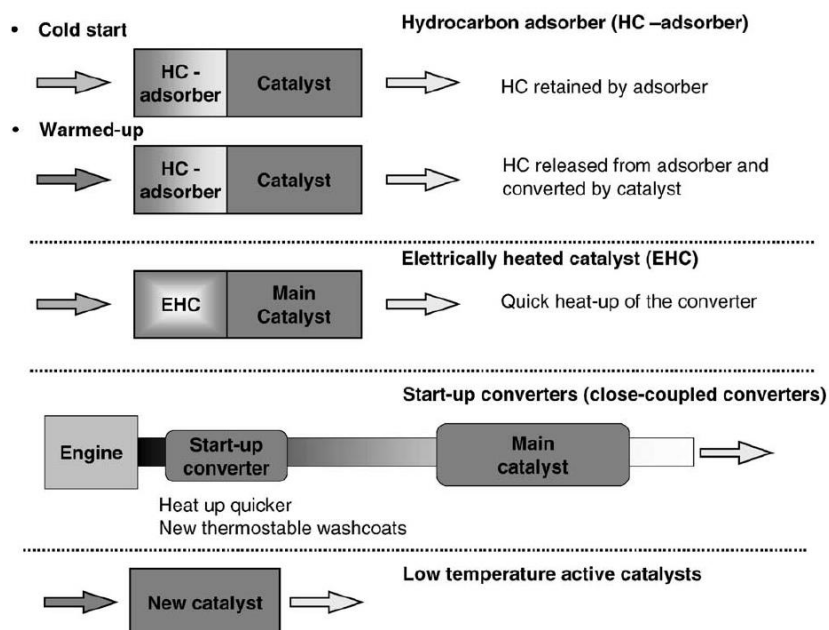


Figure 17 : Exemples de stratégie pour l'amélioration du light-off d'un DOC [3].

1.4.1. Architecture moteur

Jusqu'à la norme Euro 2, les constructeurs ont pu agir directement sur l'architecture moteur pour respecter les normes. L'émission des différents polluants est directement fonction de la richesse du mélange air/carburant (Figure 18). Dans le cas d'un excès d'air (mélange pauvre sur la figure) il apparaît qu'on favorise la formation de NO_x alors que dans le cas d'un excès de carburant (mélange riche sur la figure), l'émission des HC et du CO sont privilégiées. Ainsi, la richesse est le premier paramètre que les constructeurs peuvent modifier pour affecter les émissions.

Cependant il apparaît que les émissions de NO_x et de particules sont couplées: lorsqu'on modifie les paramètres moteurs afin de diminuer la production de NO_x, la production de suies augmente et vice-versa. A ce phénomène s'ajoute l'influence de la masse du véhicule: à moteur donné, plus le véhicule est lourd, plus le moteur émet de polluants.

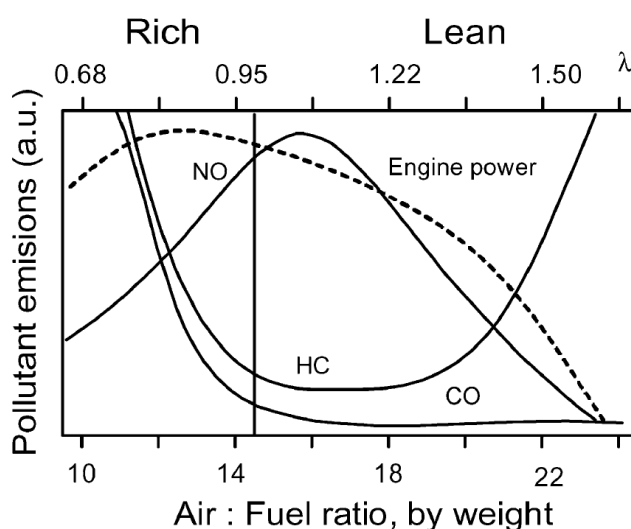


Figure 18 : Emission des polluants en fonction de la richesse du mélange [3].

C'est pourquoi les constructeurs vont privilégier le post-traitement catalytique pour respecter les différentes normes Euro. Concernant les hydrocarbures imbrûlés et le CO, étant émis principalement à froid (température du catalyseur trop faible) un système de préchauffage électrique du catalyseur et de la ligne d'échappement a été envisagé par la société Emitec notamment permettant d'atteindre plus rapidement la température de "light off" du catalyseur [50].

1.4.2. Assistance à la montée en température

La majorité des hydrocarbures imbrûlés provenant de la période dite "cold-start", les industriels comme Emitec développent des solutions de préchauffe électrique des catalyseurs afin de les amener rapidement aux températures de travail. On peut par exemple trouver des catalyseurs tel que Emicat ou encore Metalit (Figure 19) [50].

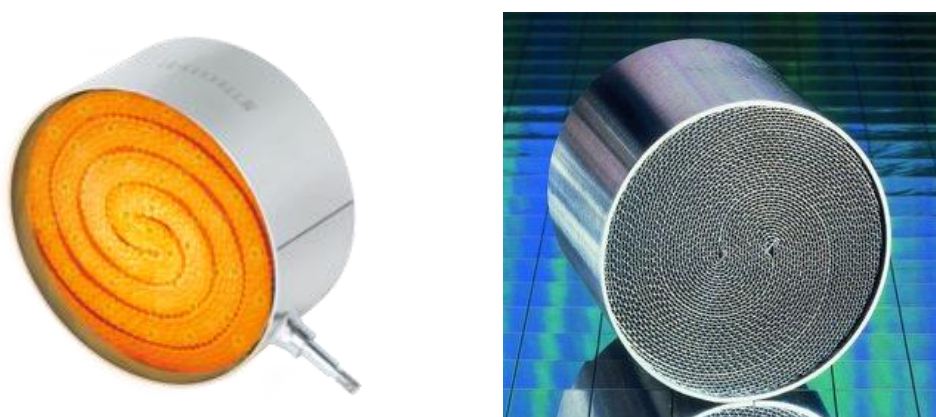


Figure 19 : Systèmes développés par la société Emitec pour la montée rapide en température des catalyseurs : (A) Catalyseur Emicat ; (B) Catalyseur Metalit.

Le catalyseur Emicat utilise l'assistance d'une résistance électrique pour monter rapidement en température et ce indépendamment de la température des gaz d'échappement ou du moteur. Le catalyseur Metalit quant à lui, se caractérise notamment par l'emploi de matériaux qui présentent une capacité thermique plus faible (d'où une montée en température plus rapide). De plus, les catalyseurs Metalit sont installés le plus près possible du collecteur des gaz d'échappement ("close coupled catalyst") afin d'utiliser la température de ces gaz pour atteindre la température de travail des catalyseurs [50].

1.4.3. Post-traitement catalytique

a) Dépollution par plasma froid ou plasma non thermique

Le système de dépollution par plasma froid ou plasma non thermique est une solution innovante de traitement des gaz d'échappement. Encore au stade exploratoire, le concept est basé sur la création d'un milieu ionisé en créant un champ électrique pulsé au travers des gaz à traiter. Sous l'effet de ce champ électrique, les molécules de gaz se fragmentent et réagissent plus efficacement sur le catalyseur placé en aval [51]. L'application du champ électrique va générer des impacts électroniques sur les principaux composés présents dans les gaz

d'échappement : N_2 , O_2 et CO_2 . Les espèces formées vont être des radicaux de type O^* , O_2^* , O_3 , N , etc.... L'efficacité de la production et donc la quantité des espèces réactives produites va dépendre essentiellement du champ électrique appliqué ou E/N (où E est le champ électrique et N la densité de gaz) [51-53]. Néanmoins d'autres paramètres vont également améliorer l'efficacité de l'oxydation de CO ou des HC . En augmentant la température, en prolongeant le temps de résidence des gaz d'échappement dans le réacteur ou en utilisant un catalyseur approprié peut être bénéfique pour l'élimination du CO et des HC [53].

La majorité des études sont portées sur l'effet du traitement par plasma sur les émissions de NO_x [54-56]. Récemment, des études se sont portées sur le traitement des COV et spécialement la combinaison entre la technologie du plasma froid avec un catalyseur [57-59] pour l'abattement de toutes les classes de polluants associés à la combustion interne: NO_x , hydrocarbures imbrûlés, monoxyde de carbone et les particules.

b) Composant de stockage des hydrocarbures imbrûlés

Les technologies actuelles (catalyseur d'oxydation Diesel ou catalyseur trois voies) ne permettent d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés qu'à partir d'une température $>200^\circ C$. Une des méthodes est l'assistance à la montée en température comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Une autre technique qui est en cours de développement consisterait à piéger les hydrocarbures sur des adsorbants. Le but de cette technique est donc de capter les hydrocarbures dans les phases dites "à froid", puis à plus haute température, soit les oxyder sur un catalyseur d'oxydation Diesel soit de les utiliser comme réducteurs potentiels pour le $déNO_x$. Nous pouvons schématiser la problématique à l'aide de la Figure 20 :

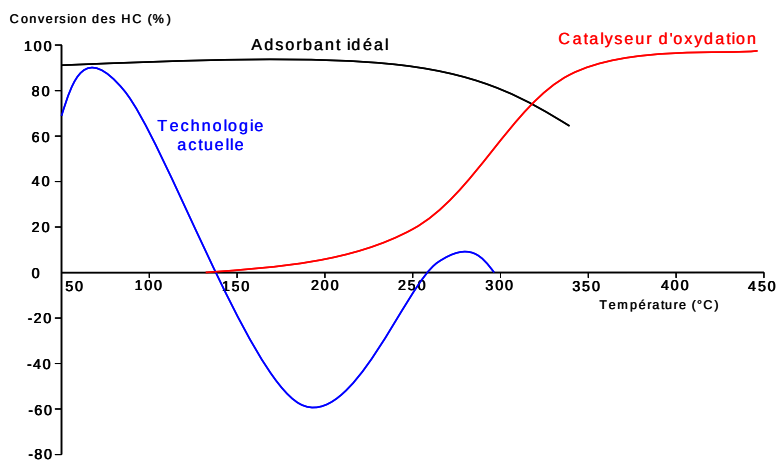


Figure 20: Profil des adsorbants actuels (courbe bleue), de l'adsorbant idéal (courbe noire) et du profil d'activation du catalyseur d'oxydation diesel (courbe rouge).

Cette piste a fait l'objet d'études récentes de la part de certains constructeurs à l'aide de formulations commerciales à base de zéolithes. Comme nous allons le voir dans la suite de cette étude bibliographique, une multitude de matériaux poreux ont été testés dans la bibliographie mais un problème persistant reste la température de désorption des hydrocarbures qui est trop faible ($T < 200^{\circ}\text{C}$). L'adsorbant idéal doit donc présenter des températures de désorption supérieures à la température de "light off" du catalyseur d'oxydation (Figure 20), pour que la quantité d'HC émises en fin d'échappement soit significativement impactée.

II. Adsorbants envisageables pour l'adsorption des HC

L'adsorption des hydrocarbures est une étape incontournable de nombreux procédés environnementaux et pétrochimiques (séparation, craquage, isomérisation, oligomérisation ...). Elle a fait l'objet d'études sur de nombreux matériaux, dont le dénominateur commun est l'existence d'une porosité interne.

II.1. Tamis moléculaires

Les tamis moléculaires représentent la plus grande classe de matériaux envisageables pour le piégeage des hydrocarbures. Ils présentent généralement une grande surface spécifique et une structure poreuse organisée permettant d'avoir un comportement relativement homogène sur toute la surface du matériau. Dans ces tamis moléculaires, on retrouve généralement des matériaux comme les "metal organic framework" (MOF), les silicoaluminophosphates (SAPO), les zéolithes ou des matériaux mésoporeux.

II.1.1. Les "Metal Oxyde Framework" ou MOF

Les MOF représentent la classe de matériaux la plus récente. Ils sont composés d'un assemblage d'unités inorganiques (des cations métalliques) et d'entités organiques appelées également ligands pour former une structure uni, bi ou tri dimensionnelle. Il existe ainsi une grande variété de structures possibles en faisant varier soit le centre métallique, soit le ligand, ce qui d'ajuster au mieux la taille des pores et la réactivité de surface (Figure 21).

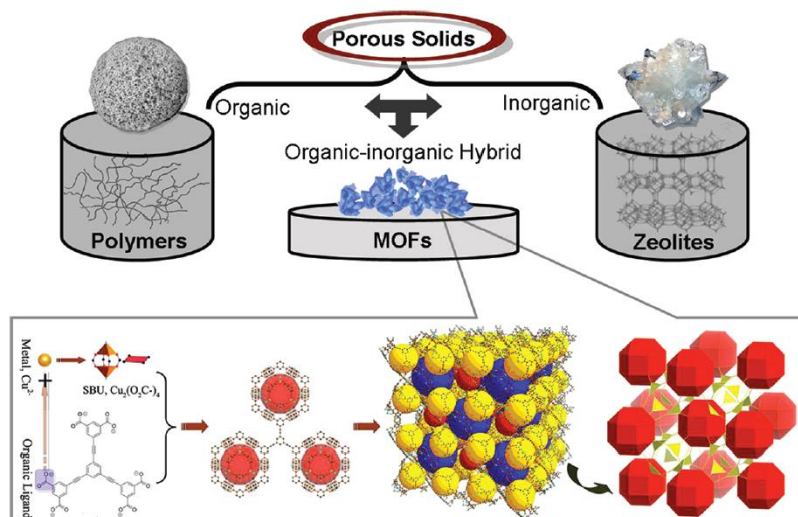


Figure 21 : Représentation schématique des différentes classes de matériaux poreux [60].

Les MOFs sont composés de pores de 5 à 8 Å en moyenne menant à des supercages d'environ 30 Å de diamètre. Sur la Figure 21, il est possible de constater que les MOF sont des matériaux à la frontière des zéolithes (grâce à leur structure microporeuse ordonnée) et des polymères (de par la présence de ligands organiques) [60]. Ces matériaux ont déjà été utilisés dans la séparation d'éthylène et d'éthane [61]. Les auteurs avaient montré les interactions particulières de la liaison π de l'éthylène avec le centre métallique Cu(II) permettant la séparation de l'éthane et de son homologue insaturé. Des études de modélisation ont ensuite validé ces interactions [62]. Chen *et al.* [63] ont quant à eux réussi à séparer l'acétylène de l'éthène grâce à la flexibilité de la structure à 195 K. En effet, la modification de la flexibilité entraînait des différences cinétiques et thermodynamiques entre les deux molécules insaturées permettant de les séparer. Enfin d'autres études encore ont porté sur la séparation du propane/propène [64-66] ou de l'isobutane et de l'isobutène [67]. En raison de leur caractère onéreux et de leur fragilité, les MOF sont encore très peu développés à l'échelle industrielle.

II.1.2. Les silicoaluminophosphates (SAPO)

Les SAPO de formule générale $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ sont une classe de matériau découvert dans les années 1980 et qui présente une structure proche de celles des zéolithes (dont certaines présentent des structures identiques de type Faujasite par exemple) mais avec les propriétés d'une aluminophosphate classique [68]. La Figure 22 ci-dessous représente les structures de la SAPO-34 (à gauche) et de la SAPO-18 (à droite), toutes deux de structure

chabazite (CHA). La seule différence entre ces deux structures réside dans l'orientation de l'ouverture des pores.

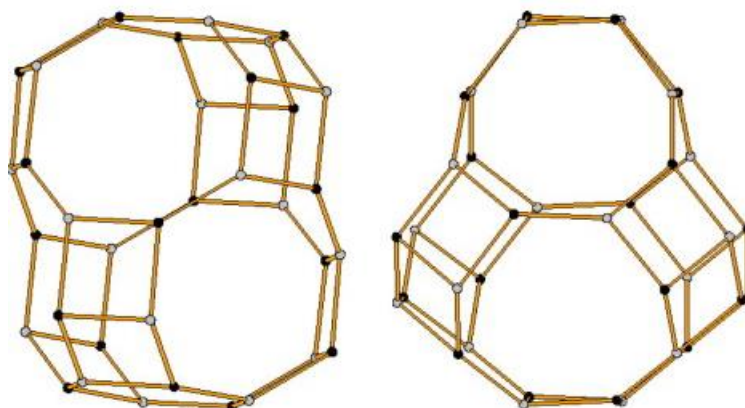


Figure 22 : Représentation schématisée de la SAPO-34 (à gauche) et de la SAPO-18 (à droite) possédant une structure chabazite. Chaque sommet représente un atome de Si, Al ou P. [69].

On retrouve les SAPO dans des applications comme la séparation d'hydrocarbures [70] (en utilisant les propriétés de restriction stérique de sa structure) mais également dans la conversion d'alcane en aromatiques [71]. De par la présence de sites acides de Lewis et de Brönsted [72,73] et grâce à une taille de pores adaptée, les SAPO peuvent être également employées dans l'adsorption d'hydrocarbures [74,75]. Pour cette application, les SAPO unidimensionnelles présentent un comportement similaire aux zéolithes unidimensionnelles. En effet le phénomène dit "single file diffusion" entraîne des phénomènes de gênes stériques [75] : lorsqu'une molécule dont la taille est proche de celle des pores, son adsorption diminuera drastiquement la diffusion de molécules plus petites. Cependant ces matériaux étant plus hydrophiles que les zéolithes, la présence d'eau dans le milieu va impacter de façon importante les capacités d'adsorption de ces matériaux mais également leur résistance hydrothermale [76].

II.1.3. Les Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins possédant une formule générale de type $(M_{x/n}^{n+}[Al_x Si_y O_{2(x+y)}]^{x-} zH_2O)$ de structure microporeuse organisée. Il existe à l'heure d'aujourd'hui plus de 150 structures différentes de zéolithes [77], possédant chacune une topologie (taille et forme de pores) différente. Les propriétés intéressantes des zéolithes résident dans une taille de pores adaptée à la dimension des hydrocarbures de petite et moyenne taille (généralement inférieure à 12 Angström) mais aussi dans l'ajustement de l'acidité du matériau (en modifiant le rapport Si/Al).

Kanazawa [78] a étudié l'adsorption d'aromatiques et d'alcènes possédant des longueurs de chaîne croissantes sur deux zéolithes (Figure 23): la ZSM-5 (structure MFI) classée dans les zéolithes à taille de pores intermédiaire et la zéolithe Y (structure FAU) classée dans les zéolithes à larges pores.

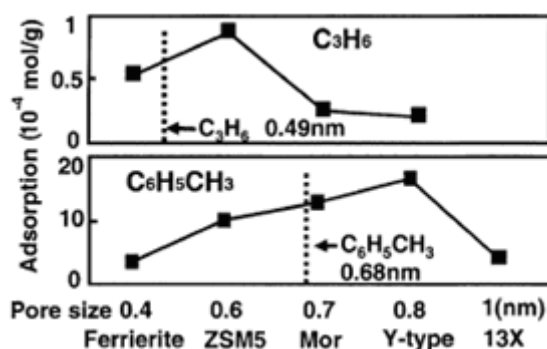


Figure 23: Effet de la taille des pores sur l'adsorption de propène (en haut) et toluène (en bas) (HC: 3000ppm, d= 10mL/min, m_{ads}= 2.0g) [78].

La Figure 23 montre que la structure MFI (zéolithe tridimensionnelle présentant des pores compris entre 5 et 6 Å de diamètre) est efficace pour l'adsorption d'hydrocarbures avec une chaîne carbonée inférieure à 5 atomes. En revanche, la zéolithe Y (zéolithe tridimensionnelle présentant des pores de 7.4 Å de diamètre) présente les meilleurs résultats pour les hydrocarbures ayant 6 atomes de carbone ou plus. Néanmoins ces résultats sont également à mettre en relation avec l'acidité du matériau, qui pour une même structure peut modifier les capacités d'adsorption. Ainsi, pour le toluène (Figure 23), la taille des pores étant suffisante pour la zéolithe Y et MOR, la différence de capacité d'adsorption peut trouver son explication dans une acidité différente d'une part, et dans une plus grande surface spécifique de la zéolithe Y d'autre part. Yoda *et al.* [79] ont également étudié l'adsorption d'alcane et d'alcènes sur différentes structures possédant des tailles de pore différentes. Ils mirent en évidence la relation entre la taille de la molécule et la taille du pore d'une part et les interactions développées à l'intérieure d'une zéolithe d'autre part (Figure 33).

Une particularité des zéolithes est le possible échange du cation compensateur. Ainsi, de nombreuses études ont été menées sur l'adsorption d'alcane [80-82], d'alcène [83-86] ou de molécules organiques sur des métaux de transition [83,87-89] échangés dans les zéolithes. Benaliouche *et al.* [90] ont ainsi étudié l'adsorption par spectroscopie infrarouge du propène sur une zéolithe Y échangée au cuivre et à l'argent (Figure 24). Alors que le propène en phase gazeuse présente une bande d'absorption pour la liaison C=C vers 1645 cm⁻¹, un red shift est

observé sur les zéolithes échangées. Le red shift plus important sur le cuivre (1543 cm^{-1}) par rapport à l'argent (1594 cm^{-1}) révèle une plus grande interaction avec le cuivre.

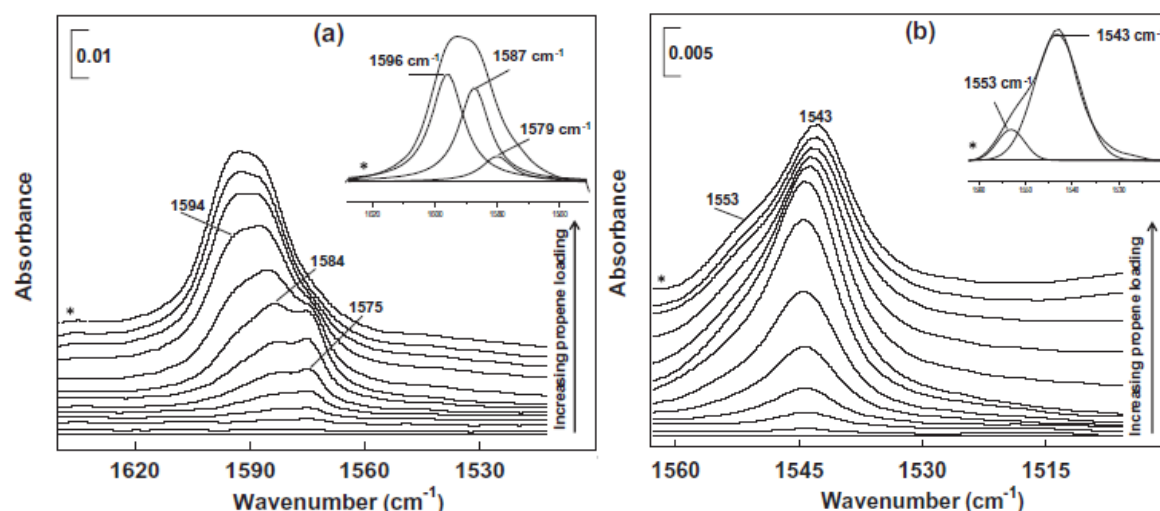


Figure 24: Spectre IR de l'élongation C=C après adsorption d'une quantité croissante de propène à température ambiante. (a) AgY et (b) CuY [90].

En effet, l'adsorption progressive du propène sur les zéolithes échangées avec Ag ou Cu révèle que les cations Ag^+ ou Cu^{2+} sont capable d'activer la liaison C=C du propène soit par donation π soit par rétro donation π menant à la faible distinction de la liaison C=C sur le spectre infrarouge. A un faible taux de couverture, les molécules de propène interagissent d'abord avec les cations Ag^+ et Cu^{2+} . Après saturation, les molécules interagissent distinctement avec les sites acides faibles (une autre forme de propène lié à la fois à Ag^+ et Cu^{2+}). Une oligomérisation du propène sur la zéolithe HY a également été observée à température ambiante. Elle est catalysée par la grande concentration en sites acides de Brönsted comme cela a été estimé par FTIR.

II.1.4. Les Mésoporeux Organisés

Les matériaux mésoporeux organisés sont constitués d'une charpente en silice (ou plus rarement de type aluminosilicate) amorphe délimitant des canaux bien ordonnés et de taille régulière. La Figure 25 montre quelques représentations schématiques de structures de la famille des SBA-n (Santa Barbara SBA-15). Les solides obtenus possèdent de larges pores (2 à 15 nm), un volume poreux important ($1\text{ à }2\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).



Figure 25 : Représentation schématique de quelques phases méso structurées de la famille SBA-n [91-93].

Outre une synthèse coûteuse, les matériaux mésoporeux organisés présentent de nombreux groupes silanols (qui traduisent un côté légèrement hydrophile) ce qui réduit leur stabilité hydrothermale. De plus, par adsorption de pyridine [94], il a été montré que seulement une partie de ces silanols était suffisamment acide pour la protoner. Ce manque d'acidité (en absence d'Al ajouté), l'absence de cations échangeables et l'existence de larges pores expliquent que ces matériaux ne sont pas les mieux placés pour l'adsorption d'hydrocarbures légers. Cependant, les groupements silanols peuvent être éventuellement utilisés pour greffer des fonctions organiques ou organométalliques et ainsi modifier les propriétés de surface. Enfin le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface gouverne également ses propriétés d'adsorption.

II.2. Autres matériaux poreux

Les charbons actifs représentent l'autre grande classe de matériaux poreux. Ils sont produits à partir d'un précurseur organique ayant subi un traitement (chimique ou thermique) afin d'augmenter la surface spécifique du matériau et de lui apporter la chimie de surface. Ils présentent une très grande surface spécifique (généralement supérieure à 1000 m²/g) avec une distribution en taille des pores hétérogène. L'autre particularité de ces matériaux réside dans leur chimie de surface variée et complexe permettant l'adsorption de nombreux composés, moléculaires ou métalliques. Il est ainsi possible de modifier la réactivité de surface des charbons actifs pour orienter leurs applications.

Il existe différentes interactions à la surface d'un charbon actif : des liaisons hydrogènes avec les sites acide de Lewis et de Brönsted, des forces de Van der Waals mais également la présence d'interactions π - π accepteur-donneur d'électeur. Sander et Pignatello

[95] ont mis en évidence une meilleure adsorption du nitrobenzène sur des charbons actifs comparé au benzène ou au toluène. Des résultats de RMN du proton, en combinaison avec les résultats de Zhu et Pignatello [96] ont été utilisés pour soutenir l'hypothèse de la présence de l'interaction π - π accepteur-donneur d'électrons entre le nitrobenzène et les cycles poly aromatiques de la surface du charbon. Ces résultats montrent bien que l'adsorption de polluants sur des charbons actifs est contrôlée par différents procédés. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour élucider les facteurs structuraux à l'échelle moléculaire qui contrôlent l'adsorption sur les charbons actifs [97]. Des adsorptions plus fortes peuvent être réalisées après imprégnation ou dépôt de phases métalliques. En dépit d'une excellente résistance aux acides et bases, les charbons actifs sont peu résistants en présence d'oxydant, ce qui limite leur application dans l'automobile.

II.3. Résumé sur les adsorbants envisageables

Afin de voir clair dans le choix de l'adsorbant potentiel pour l'adsorption d'hydrocarbure, le Tableau 3 ci-dessous reprend les principales interactions développées avec les hydrocarbures. Il est également possible d'y trouver les avantages et inconvénients de chaque matériau ainsi que leur résistance hydrothermale ou à l'oxydation.

Matériau	Acidité modifiable	Pore ajustable	Sites d'échange	Caractère hydrophile/hydrophobe modifiable	Résistance hydrothermale et à l'oxydation	Réf.
MOF	+++	+++	+++	++	-	60-67
SAPO	+	++	++	++	++	68-76
Zéolithe	+++	++	+++	++	+++	77-90
Mésoporeux	+	+++	-	+	-	91-93
Charbon Actif	+	--	+	+	--	95-97
Oxydes métalliques	+	--	+	+	++	94

Tableau 3 : Tableau récapitulatif présentant les différents adsorbants potentiels pour l'adsorption d'HC (+++ : très bien adapté ; ++ : bien adapté ; + : moyennement bien adapté ; - : mal adapté ; -- : très mal adapté).

A la lumière de ce tableau il est possible de constater qu'il n'existe pas une classe d'adsorbant idéal pour l'adsorption des hydrocarbures. Néanmoins, certains critères sont primordiaux pour une possible application industrielle telle que la résistance hydrothermale

et/ou à l'oxydation. L'acidité des matériaux est également un paramètre important à prendre en compte. En effet, les températures de désorption sont fonction de la diffusion des hydrocarbures dans le système poreux. Or la diffusion dépend en partie de l'acidité du matériau, qui adsorbe plus fortement les hydrocarbures que dans le cas où uniquement des forces dispersives sont engagées. L'ajustement de la taille des pores et la présence de cations (comme les métaux de transition) dans ou sur le matériau permettra d'augmenter les chaleurs d'adsorption ou d'orienter plus sélectivement l'adsorption. C'est pourquoi les matériaux zéolithiques semblent être les mieux adaptés pour l'adsorption des hydrocarbures en mélange dans notre étude.

III. Diffusion et adsorption dans les zéolithes

L'adsorption des hydrocarbures dans les zéolithes va être régie en parti par la diffusion au sein du réseau microporeux. Dans ce paragraphe vont être développés les points relatant de l'influence de plusieurs paramètres comme la concentration, la température ou la topologie de la zéolithe. La diffusion peut également être affectée lorsque plusieurs hydrocarbures sont adsorbés en même temps. Dans un second temps, le positionnement des molécules dans la structure et les différents mécanismes d'adsorption seront abordés avec l'influence de la nature de l'adsorbat, la longueur de chaîne ou encore l'effet de la ramification.

III.1. Particularités de la diffusion intracristalline

III.1.1. Diffusion dans les matériaux poreux

L'IUPAC a défini la porosité en fonction de la taille des pores [98] selon:

- Les macropores pour des tailles supérieures à environ 50 nm,
- Les mésopores pour des tailles comprises entre 2 et 50 nm,
- Les micropores pour des tailles inférieures à 2 nm.

En fonction de la taille de ces pores, on distingue différents régimes diffusionnels comme le montre la Figure 26. Pour des pores de diamètre élevé, de l'ordre de 1µm ou plus, les molécules ont davantage de probabilité de rencontrer une autre molécule plutôt que la paroi des pores. Le libre parcours moyen des molécules est alors inférieur au diamètre des pores. Ainsi, le mécanisme principal de diffusion correspond à la diffusion moléculaire (molecular diffusion sur la Figure 26). Les coefficients de diffusion correspondant ont des valeurs typiquement de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Lorsque le libre parcours moyen des molécules est supérieur au diamètre des pores, les collisions des molécules avec la paroi deviennent prépondérantes. On parle alors de diffusion de Knudsen.

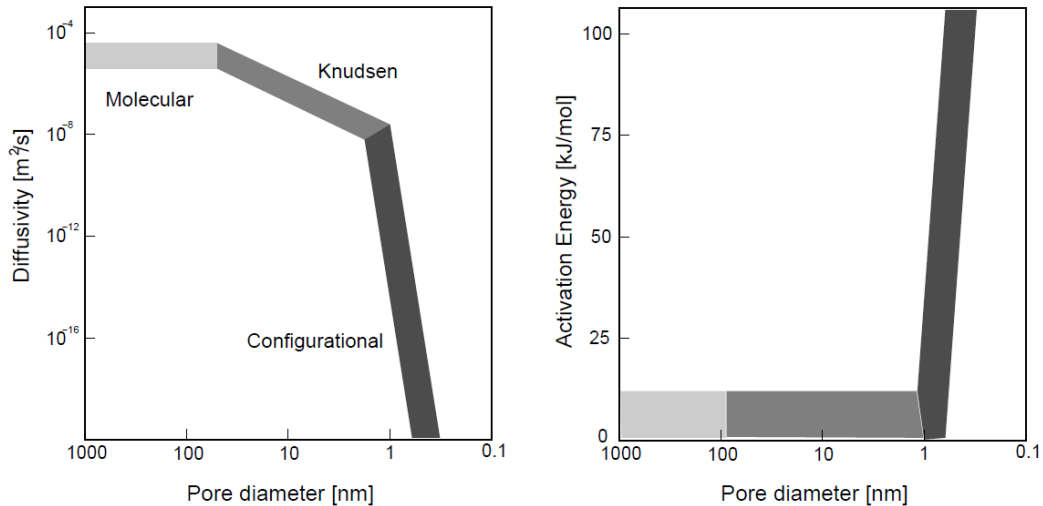


Figure 26: Effet de la taille des pores sur la diffusion et l'énergie d'activation d'après Post [99].

Enfin, pour des pores encore plus petits, lorsque le diamètre de la molécule approche celui des pores, la molécule diffusante ne peut échapper au champ de force exercé par les parois des pores et les effets d'encombrement stérique deviennent importants. La diffusion dans les matériaux poreux par exemple suit généralement ce régime ("configurationnal diffusion" sur la Figure 26). Les coefficients de diffusion correspondant peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Une représentation schématique des différents régimes est proposée en Figure 27:

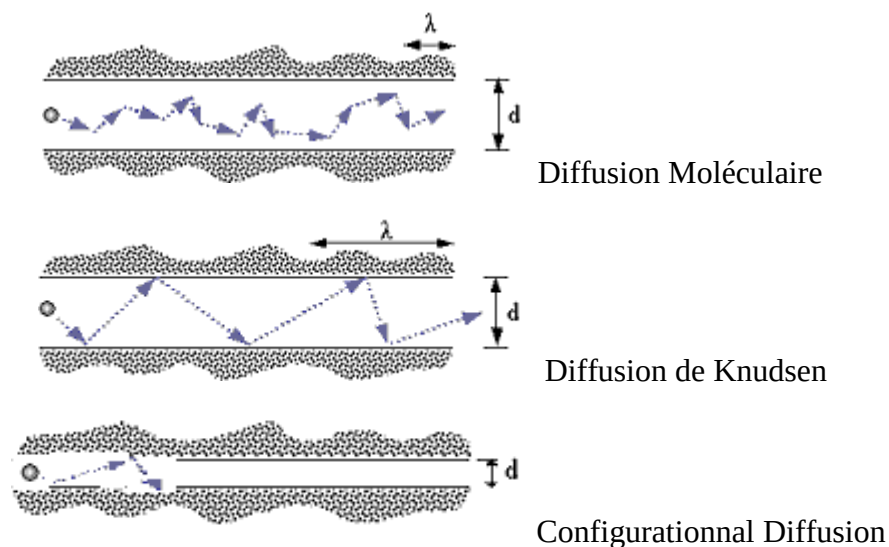


Figure 27: Représentation schématique des trois mécanismes de diffusion d'après Fraissard [100].

Cependant, plusieurs paramètres peuvent influencer la valeur du coefficient de diffusion des adsorbats. On a ainsi la concentration initiale C_0 de l'adsorbat qui va modifier le gradient de concentration : plus la concentration est forte, plus le gradient sera important et plus la diffusion augmentera. Mais on a également la température, la pression, la vitesse volumétrique horaire (VVH) ou même la granulométrie qui auront une incidence sur le coefficient de diffusion. C'est pourquoi pour une étude de l'adsorption il est important de contrôler tous ces paramètres afin d'assurer la meilleure reproductibilité entre les différents tests.

III.1.2. Paramètres affectant la diffusion

La diffusion des adsorbats dans le système microporeux peut être influencée par différents paramètres comme la concentration de l'adsorbat, la température du système ou en raison d'une topologie particulière comme dans les zéolithes unidimensionnelles.

- Influence de la concentration en adsorbat:

Dans les zéolithes, la diffusion des adsorbats peut être fortement dépendante de la concentration. Comme la diffusion des molécules dans les zéolithes a lieu dans des canaux où il est difficile voire impossible de dépasser une molécule, les collisions entre molécules vont avoir un impact plus prononcé sur la mobilité. Barrer [101] a expliqué l'influence de la concentration sur la diffusion dans les zéolithes en utilisant un simple modèle de saut. Ainsi le coefficient de diffusion sera proportionnel à la probabilité qu'un site voisin à l'adsorbat soit libre afin que la molécule puisse effectuer le saut.

La situation actuelle est en fait plus compliquée puisque de nombreux auteurs [102-104] ont montré que les effets de corrélation avaient un impact important sur la diffusion. Selon Kärger *et al.* [105], la concentration peut influencer la diffusion de cinq manières différentes (observée par RMN) comme cela est représenté sur la Figure 28.

Les différents types d'influence peuvent être attribués aux différentes interactions entre les atomes de la structure et l'adsorbat comme par exemple l'interaction entre un insaturé et un cation ou la présence de sites d'adsorption forts ou faibles. De plus la topologie peut également avoir une influence significative sur la diffusion comme cela a été révélé par Coppens *et al.* [104]. Une augmentation des interactions a lieu en raison d'une plus faible connectivité. Il en résulte donc que la probabilité d'avoir un site libre à proximité est faible et l'adsorbat restera sur son site d'adsorption.

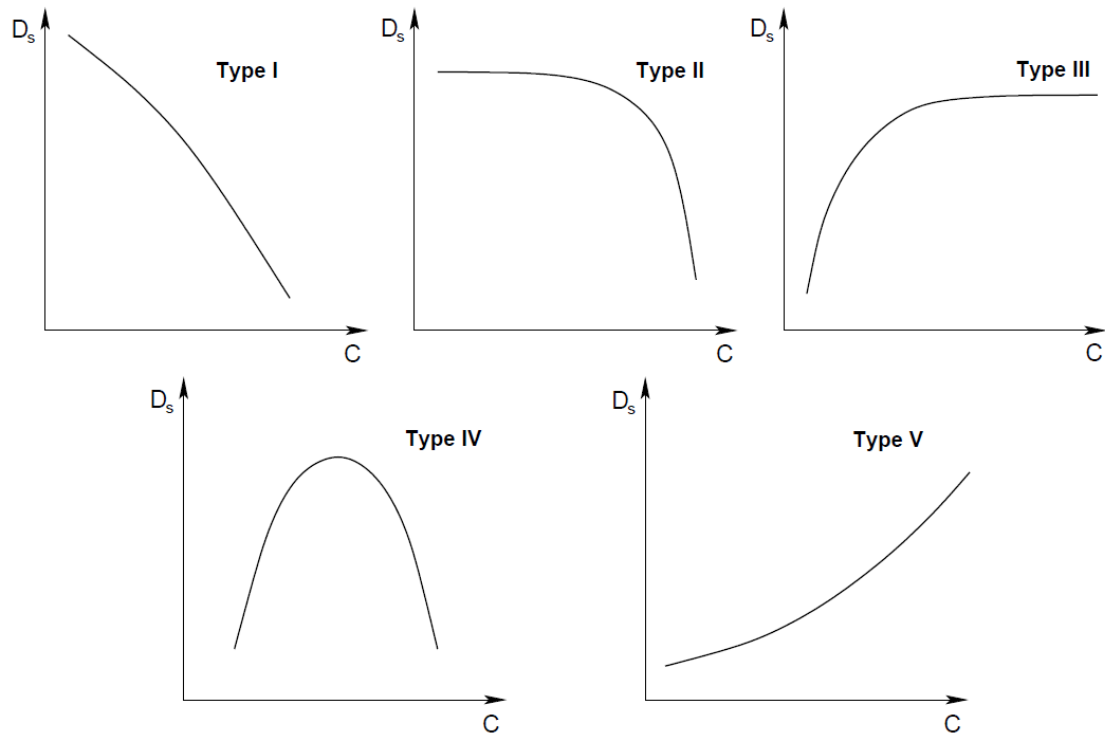


Figure 28: Influences possibles de la concentration sur la diffusion intracristalline [105].

- Influence de la température:

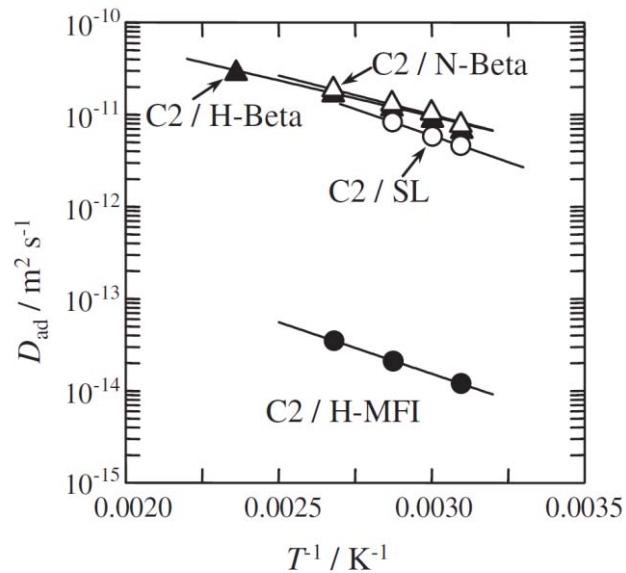


Figure 29: Influence de la température sur le coefficient de diffusion de l'éthène dans la zéolithe Na-Beta, H-Beta, H-MFI et silicalite-1 (SL) [106].

Etant donné que les molécules sont en déplacement permanent dans les canaux de la zéolithe, le processus de diffusion peut être décrit comme une loi dépendant également de la température selon une équation type d'Arrhenius. Expérimentalement, l'influence de la

température est évaluée en mesurant les énergies d'activation à différentes températures. Dans les mesures expérimentales, la concentration de l'adsorbat dans la zéolithe est également dépendante de la température. Comme les mesures sont effectuées à une concentration finie, les effets combinés de la température et de la concentration seront ainsi mesurés. D'une manière générale, T. Masuda [106] a montré que le coefficient de diffusion d'une molécule augmentera avec la température (Figure 29).

- Cas particulier des zéolithes unidimensionnelles:

Un comportement particulier est observé sur les zéolithes unidimensionnelles comme la structure MOR. L'hydrocarbure aura alors une diffusion complètement différente dans la zéolithe par rapport à la phase gazeuse. Ce type particulier de diffusion, connu sous le nom de "single-file diffusion" [107] est caractérisé par une baisse dramatique de la mobilité de la molécule dans les pores. Il en résulte donc que la diffusion aura un impact important sur le comportement catalytique de ces zéolithes [108-110].

III.1.3. Présence simultanée de plusieurs adsorbats

L'adsorption d'un mélange de plusieurs adsorbats est peu étudiée dans la bibliographie, la majorité des études étant portées uniquement sur l'étude d'un seul composant. Il est généralement admis que la diffusion en mélange peut être prédite des données des composés pris séparément.

Pour comprendre la diffusion d'un mélange de composés, il faut partir du modèle simple de la diffusion, dans lequel la diffusion est perçue comme une séquence de sauts d'un site à un autre comme cela a été proposé par Masuda *et al.* [111]. Ainsi, un saut ne pourra être réussi uniquement si le site vers lequel la molécule se déplace est libre. De manière générale, en mélange, un des deux adsorbats présentera un coefficient de diffusion supérieur à l'autre. Au fur et à mesure que la concentration de l'adsorbat le plus lent augmente, il va progressivement bloquer les canaux. Ainsi, la vitesse de déplacement de l'adsorbat le plus rapide sera déterminée par la vitesse à laquelle un site libre est créé par le composé le plus lent. Lorsque la concentration en adsorbat devient importante dans la zéolithe, des interactions entre les molécules interviennent, diminuant encore le coefficient de diffusion.

D. Schuring [99] a étudié la diffusion d'un mélange binaire composé de n-hexane et de 2-méthylpentane. La Figure 30 présente l'évolution des coefficients de diffusion de chaque hydrocarbure en fonction de la fraction de 2-méthylpentane dans le mélange.

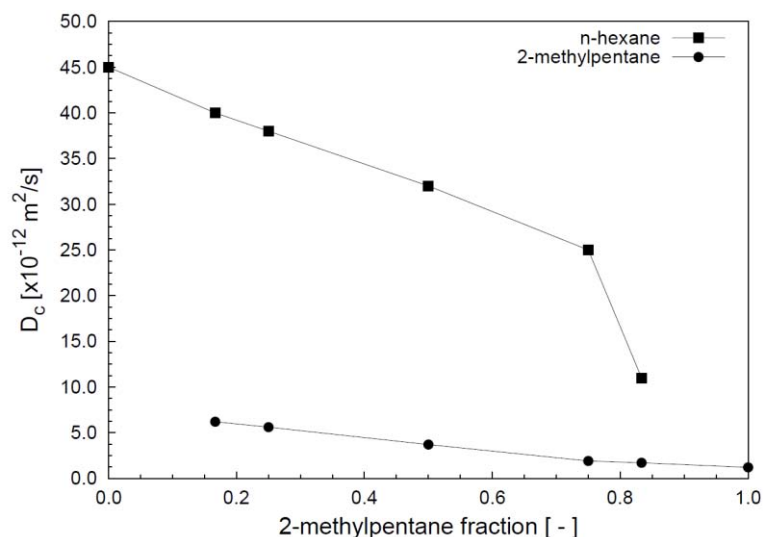


Figure 30: Coefficients de diffusion du 2-méthylpentane et du n-hexane en fonction de la fraction en 2-méthylpentane à 433K et une pression totale de 6.6 kPa sur une zéolithe MFI.

Il est ainsi possible de constater que le coefficient de diffusion du composé le plus rapide (n-hexane) diminue avec l'augmentation de la fraction du composé le plus lent (son homologue ramifié le 2-méthylpentane). La diminution du coefficient de diffusion de l'alcane ramifié est due à des effets de concentrations et des interactions entre les molécules. La chute brutale du coefficient de diffusion du n-hexane pour un rapport supérieur à 0,75 est due à une adsorption particulière des deux composés dans la silicalite. L'alcane ramifié s'adsorbe préférentiellement aux intersections et dans les canaux zigzag. Quand une grande partie des intersections sont occupées par l'alcane ramifié, le système devient alors bloqué et la diffusion du composé le plus rapide est alors complètement dépendant de la vitesse de déplacement du composé le plus lent d'une intersection à une autre [112]. Un comportement similaire a été observé pour un système composé de méthane et benzène sur la zéolithe NaY [113] et silicalite [114]. Dans la zéolithe NaY, les molécules de benzène bloquent les fenêtres des supercages pour le méthane. Dans la silicalite, Förste *et al.* [114] la diminution du coefficient de diffusion du méthane était causée par le blocage des intersections par le benzène.

III.2. Positionnement des molécules dans la structure – mécanisme d'adsorption

III.2.1. Nature des sites présents dans la zéolithe

Les sites d'adsorption dans la zéolithe peuvent être de différentes natures:

- un site acide de Lewis (LAS).
- un site acide de Brönsted (BAS).
- des cations localisés sur des sites échangeables.

Les LAS résultent de la formation de défauts dans la structure due aux post-traitements. Ils sont généralement composés de cation Al^{3+} extra-réseau, c'est-à-dire qu'ils ont été arrachés à la structure. Néanmoins, les LAS peuvent également être créés par la présence de cations en position d'échange dans la structure et servant à stabiliser la charge électrique.

Le nombre et la force des BAS dépendra non seulement de la structure (avec une acidité décroissante selon $\text{MOR} > \text{MFI} > \text{*BEA} > \text{FAU}$) [115] mais aussi par la présence d'atomes d'aluminium (via le rapport Si/Al). Lorsque le rapport Si/Al sera faible, un grand nombre de sites acides sera présent en surface. A l'inverse, lorsque le rapport augmente, la densité des sites acides diminue augmentant ainsi leur force. Ils résultent de la présence d'un groupe hydroxyle greffé soit sur un aluminium (Al-OH) ou ponté (Si-OH-Al). A la fois les sites de Lewis et de Brönsted vont intervenir dans l'adsorption des hydrocarbures, mais les sites de Brönsted présenteront des énergies d'adsorption plus fortes.

Les BAS sont notamment impliqués dans des réactions comme la décomposition et le cokage des hydrocarbures. Ces réactions de surface ont lieu principalement sur les groupes hydroxyle. En présence d'hydrocarbures, la présence des sites acides de Brönsted favorisera la polymérisation des insaturés par voie cationique et la décomposition des alcanes ou des molécules organiques. Il a été remarqué que plus la concentration des sites acides de Brönsted étant grande et plus les cinétiques de polymérisation augmentaient [90]. Suzuki *et al.* [115] ont étudié séparément la force des sites acides sur différentes zéolithes puis ils ont fait le parallèle avec l'activité catalytique du craquage de l'octane. Ils en concluent que la cinétique de craquage dépend à la fois de la pression partielle de l'hydrocarbure mais également de la quantité et de la force des sites acides de Brönsted [116,117].

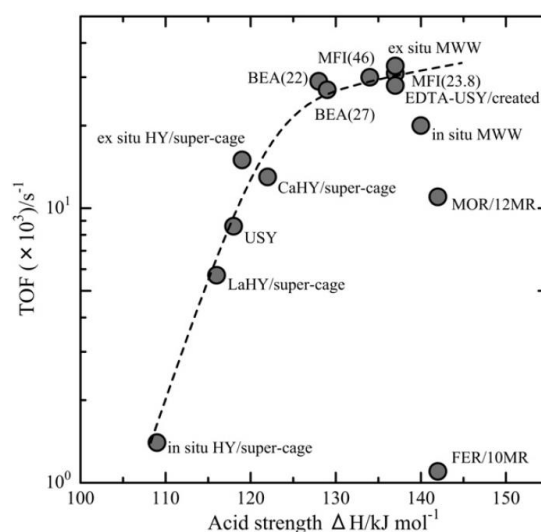


Figure 31 : Relation entre la fréquence de turnover (TOF en s^{-1}) et la force des sites acides (ΔH en kJ.mol^{-1}) [115].

Il est possible d'observer sur la Figure 31 que plus la force des sites acides augmente et plus la vitesse de réaction augmente. Ceci signifie que l'activité catalytique est intimement liée à la force des sites acides de Brönsted. Suzuki *et al.* ainsi que Haag et Dessau [117] suggèrent que l'adsorption de paraffines a lieu sur les sites acides de Brönsted via un ion carbonium penta-coordonné et qui est considéré comme un intermédiaire réactionnel. La formation de cet ion est considérée comme l'étape cinétiquement limitante dans le mécanisme de craquage catalytique de paraffines. Des études similaires sur le n-hexane [118] ont montré les mêmes tendances.

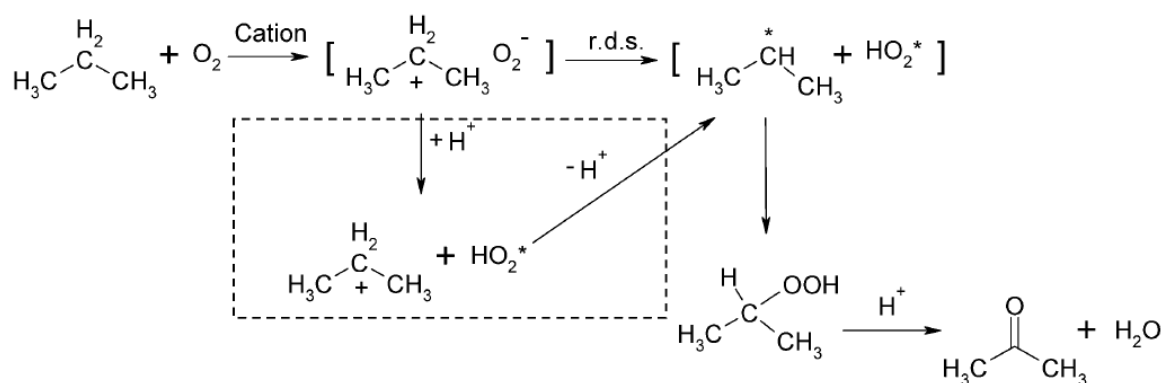


Figure 32 : Schéma réactionnel de l'oxydation du propane par O₂ sur les sites acides de Brönsted [119].

Les sites acides de Brönsted peuvent également présenter une activité du point de vue des réactions d'oxydoréduction. Des études ont été menées notamment sur l'oxydation du propane [119,120]. De manière générale, en présence d'un oxydant comme le dioxygène, on va assister à un transfert de charge entre le dioxygène et l'hydrocarbure pour former l'espèce [HC⁺O₂⁻]. L'assistance des sites acides va intervenir dans l'abstraction du proton suivant le schéma réactionnel présenté en Figure 32.

Il existe donc une multitude d'interactions possibles entre les hydrocarbures et les surfaces solides en fonction de la température et de la force du site. La prépondérance des phénomènes augmente avec la température suivant l'ordre physisorption puis chimisorption et enfin décomposition/cokage. Néanmoins, les propriétés d'adsorption des hydrocarbures vont également dépendre de la nature des HC, ce qui va être étudié dans le prochain paragraphe.

III.2.2. Effet de la nature chimique de l'adsorbat

Un paramètre important à prendre en compte dans l'étude de l'adsorption va être la nature de l'hydrocarbure (insaturé, oxygéné, aromatique, ...). En fonction de la nature de

l'hydrocarbure et de la présence de groupes caractéristiques (hydroxyle, insaturation, cycle, alcane ...), les interactions engagées seront différentes.

- Les alcanes:

Les alcanes ne possédant pas de groupe caractéristique, ces molécules ne pourront avoir que des interactions dites non liantes. Les interactions non liantes entre un adsorbat et une zéolithe consistent en deux grands types. Le premier type est une interaction électrostatique longue distance entre les adsorbats et les ions présents dans la zéolithe. Le second type quant à lui est une interaction de courte distance de type Van der Waals (forces dispersives) entre l'adsorbat et la structure de la zéolithe.

Les interactions électrostatiques sont très sensibles à la polarité de la molécule d'adsorbat ainsi qu'au type et à la localisation du cation extra-réseau (ex: Na, Ca,...). Les forces dispersives dépendent de la topologie de la structure microporeuse et de l'adsorbat. Il est possible de modifier l'interaction électrostatique en modifiant le rapport Si/Al ou le cation compensateur. En général, la chaleur d'adsorption augmentera entre 8 et 13 kJ/mol par groupe alkyl supplémentaire [121]. De Moor *et al.* [122] ont trouvé que la chaleur d'adsorption des alcanes augmentait de la façon suivante en fonction de la structure: HFAU < HBEA < HMOR < HZSM-5 avec le rétrécissement de la taille des pores.

- Les alcènes:

Les alcènes de par leur insaturation, vont être capables de créer soit des liaisons π , soit par ouverture de la double liaison des liaisons σ (chimisorption). Ils vont néanmoins s'adsorber préférentiellement sur les BAS même si ils peuvent s'adsorber sur d'autres sites [79].

La Figure 33 représente le diagramme énergétique du but-1-ène en fonction de l'interaction développée avec la zéolithe (avec une diffusion allant de gauche à droite). Les interactions avec les groupes silanols externes représentent les interactions les plus faibles que l'on puisse observer entre une zéolithe et un hydrocarbure. Une fois la barrière énergétique franchie pour pouvoir pénétrer à l'intérieur du pore (fonction à la fois de la taille du pore et de la molécule), la molécule de but-1-ène va interagir avec la paroi de la zéolithe via les groupes alkyls (forces dispersives). Enfin, les sites d'adsorption les plus stables sont représentés par les sites acides pontés (Si-OH-Al), pouvant former des complexes π avec l'adsorbat.

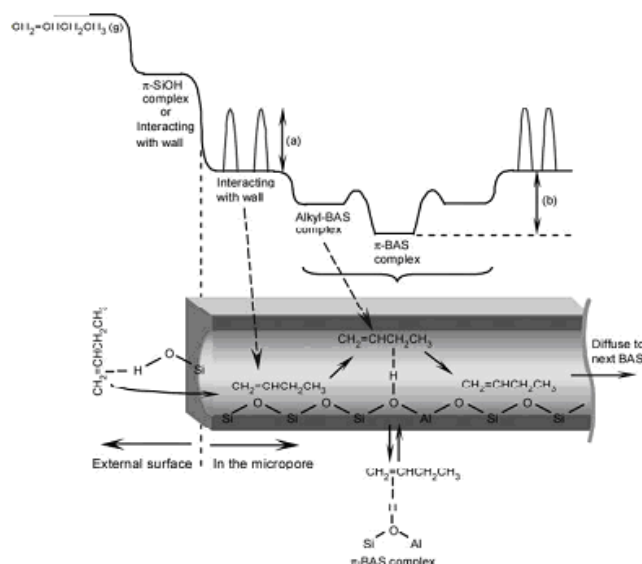


Figure 33 : Diagramme énergétique du but-1-ène adsorbé sur les groupes OH dans les micropores de la ferrierite [79].

- Les aromatiques:

Tout comme les alcènes, les molécules aromatiques de par leur insaturation, vont être capables de créer des liaisons π avec les sites acides. Néanmoins, grâce à la présence du cycle aromatique qui leur confère un caractère nucléophile, les molécules comme le toluène vont interagir davantage avec les sites acides de Lewis (électrophiles). En effet, il est connu dans la bibliographie que dans le cas d'hydrocarbures aromatiques, les électrons vont interagir avec les sites de Lewis via une liaison π [123]. Yoshimoto et al. [123] ont trouvé que pour les zéolithes échangées au sodium, la force d'adsorption du toluène était corrélée à l'acidité de Brönsted sur différentes structures: MOR > MFI > *BEA > FAU. La chaleur d'adsorption du toluène sur Na⁺ est contrôlée par la force de l'interaction acide-base avec le cation Na⁺. Une plus forte adsorption du toluène est induite par une plus forte acidité de Lewis de Na⁺, résultant à un caractère électrophile plus important du site d'échange.

Une autre approche de l'effet de la nature de l'hydrocarbure peut être donnée avec une approche par chromatographie gazeuse en phase inverse – Linear Solvation Energy Relationship (CGI-LSER). En effet, dans cette technique, différentes sondes moléculaires sont utilisées pour caractériser les matériaux. Ces sondes sont caractérisées par différents critères et notamment : le paramètre de dipolarité/polarisabilité (π_2^H), la mesure de l'acidité par liaison

hydrogène ($\sum\alpha_2^H$) et la mesure de la basicité par liaison hydrogène ($\sum\beta_2^H$). Dans le Tableau 4 sont résumées les principales valeurs des différents paramètres de certains hydrocarbures.

Hydrocarbure	π_2^H	$\sum\alpha_2^H$	$\sum\beta_2^H$
nC ₆	0	0	0
Héxène	0.08	0	0.07
Heptyne	0.23	0.12	0.1
Benzène	0.52	0	0.14
Propanol	0.42	0.37	0.48
Acétone	0.7	0.04	0.49
Acide propionique	0.65	0.6	0.45

Tableau 4 : Exemples de paramètres LSER de différents hydrocarbures [124].

D'après le Tableau 4, la polarisabilité augmente avec le taux d'insaturation de la molécule passant d'un paramètre π_2^H nul pour un alcane à une valeur de 0.23 pour un alcyne. De la même manière, le fait d'avoir un insaturé cyclique augmentera nettement la polarisabilité de la molécule par rapport à un insaturé linéaire (π_2^H de 0.52 pour le benzène contre 0.08 pour l'héxène). Une tendance similaire est observée pour le paramètre $\sum\beta_2^H$ qui verra sa valeur augmenter avec l'augmentation du taux d'insaturation de la molécule. Concernant les molécules oxygénées, le paramètre de polarisabilité dépendra principalement de la présence ou non d'une double liaison dans la molécule. Il est ainsi possible d'observer un paramètre π_2^H de 0.42 en présence d'une liaison C-O simple contre 0.7 environ en présence d'une liaison carbonyle C=O. Le caractère acide de la molécule (via le paramètre $\sum\alpha_2^H$) est notamment marqué par la présence d'une liaison hydroxyle dans la molécule ($\sum\alpha_2^H$ de 0.4 à 0.6 en présence d'une liaison OH contre 0.04 en son absence). En revanche, la mesure de la basicité ne verra pas sa valeur modifiée puisque dans les trois cas une valeur de 0.47 en moyenne est observée pour le paramètre $\sum\beta_2^H$.

III.2.3. Effet de la longueur de chaîne

Contrairement à la nature des hydrocarbures qui va influencer uniquement l'adsorption, l'effet du nombre de carbone aura des conséquences à la fois sur le transport et la diffusion des hydrocarbures mais aussi sur l'adsorption. De manière générale, les effets de l'augmentation du nombre de carbone sur l'adsorption suivront la même tendance peu

importe le matériau (poreux ou non poreux). Plusieurs études ont été menées sur différents types de supports tels que les zéolithes [99,134], les " Metal-Organic-Framework " (MOF) [125], les silicoaluminophosphates (SAPO) [126], des argiles lamellaires [127], le graphite [128] ou des silicoaluminates microporeux amorphes [129].

La longueur de la chaîne carbonée influence la diffusion des hydrocarbures puisqu'une augmentation du nombre de carbones entraînera plus d'interactions avec les parois de la zéolithe (forces dispersives). En revanche, il n'existe pas une relation directe entre le nombre de carbone et le coefficient de diffusion de l'hydrocarbure. Ainsi, la Figure 34 montre l'influence de la longueur de chaîne de n-alcanes sur différentes zéolithes telles que la Mordénite, Ferriérite ou ZSM-22 à 333K [99]. Les simulations ont été réalisées avec respectivement une concentration de 16, 13 et 14 molécules par unit cell.

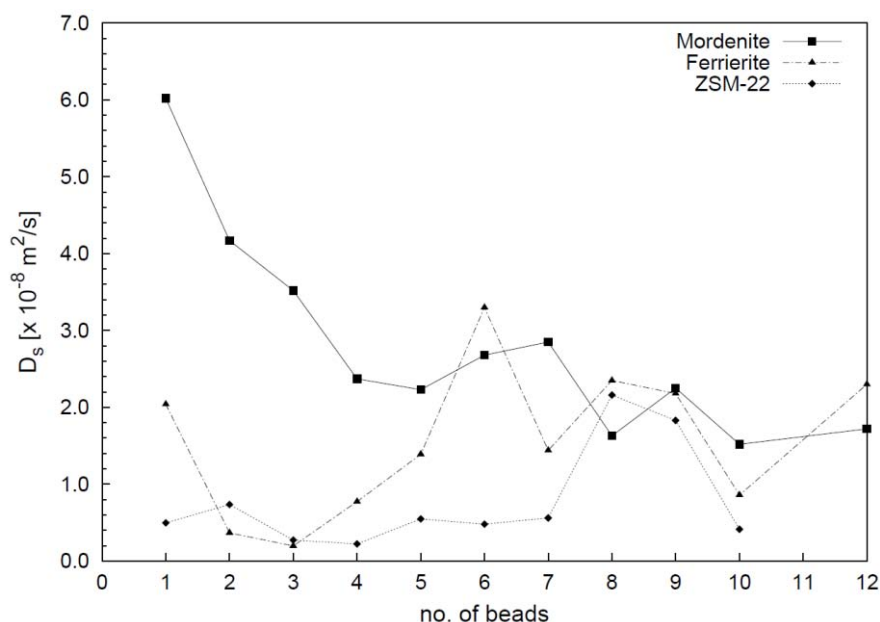


Figure 34: Coefficients de diffusion mesurés à 333K sur les zéolithes mordénite, ferriérite et ZSM-22 [99].

Pour les petits alcanes comme le propane, la diffusion décroît avec la longueur de chaîne. Pour un alcane donné, la diffusion dépendra essentiellement de la taille des pores. Cependant il est intéressant de remarquer sur la Figure 34 l'augmentation brutale de la diffusion du n-hexane sur la ferriérite. Ce comportement peut être partiellement expliqué par la structure de la ferriérite qui consiste en des pores composés de 10 tétraèdres et des cages formées de fenêtres de 8 tétraèdres. Van Well *et al.* [130] ont montré que l'emplacement des hydrocarbures dans la structure dépendait de la longueur de chaîne. Les petits alcanes jusqu'au n-pentane sont facilement adsorbés dans tout le réseau poreux (pores + cages). La quantité d'hydrocarbures adsorbés dans les cages diminuait en revanche avec l'augmentation du

nombre de carbone. En raison d'un volume limité, le n-hexane et les hydrocarbures plus grands ne peuvent résider dans les cages (emplacement énergétiquement défavorable) et pour ces molécules le réseau poreux consiste alors en un réseau 1-D composé des pores à 10 tétraèdres. Ainsi la diffusion dans ces pores est rapide comparée à la diffusion d'un pore à un autre via une cage (augmentation de l'énergie d'activation).

Des raisonnements similaires peuvent être menés sur la zéolithe Y (structure FAU) mais dans ce cas, la longueur des chaînes ne doit pas dépasser 10 atomes de carbones. De plus, certaines structures microporeuses présentent des comportements particuliers. La silicalite, de structure MFI a été l'une des zéolithes les plus étudiées puisqu'un grand nombre de groupes ont présenté les isothermes d'adsorption d'alcane linéaires sur la structure MFI [131-134]. Micke *et al.* [135] ont remarqué un comportement particulier lors de l'adsorption du n-hexane et de n-heptane puisqu'un plateau a été observé sur ces isothermes d'adsorption. Plus tard, des simulations moléculaires [136] ont ainsi indiqué que ce comportement est dû à un "blocage" dans les pores de la zéolithe, causé par le fait que la longueur d'une molécule de n-hexane ou n-heptane correspondait exactement à la longueur d'un canal zigzag (entre deux intersections). Par la suite, des isothermes d'adsorption d'autres auteurs sont venus confirmer ces précédents résultats [137-139]. De plus, des expériences de désorption en température programmée ont montré un profil à deux pics de désorption pour ces deux alcanes alors qu'un seul pic était observé pour des alcanes plus petits ou plus grands confirmant ce comportement si particulier [140,141].

Du point de vue de la désorption, la longueur de l'hydrocarbure jouera également un rôle important puisque les températures de désorption vont être intimement liées au nombre de carbone. En effet, il a été remarqué que plus le nombre de carbone de l'hydrocarbure augmentait, plus la température de désorption augmentait dû à une diminution des coefficients de diffusion [107]. Ceci est à mettre en rapport notamment avec la température d'ébullition de chaque hydrocarbure qui augmente avec la longueur de chaîne alors que la température de désorption liée à la chimisorption dépend principalement de la nature de l'hydrocarbure et de la chimie de surface.

III.2.4. Effet de la ramification

Le dernier paramètre à prendre en compte au niveau de l'adsorbat va être la présence de ramifications dans l'hydrocarbure. De manière générale, les molécules ramifiées vont entraîner des gênes stériques pour la diffusion et au niveau du site d'adsorption.

Des études ont été menées sur la géométrie des hydrocarbures sur des structures microporeuses ordonnées [142]. La diffusion des alcanes branchés dans les zéolithes est souvent plus lente que leurs homologues linéaires, puisque ces molécules sont plus massives et conviennent moins bien à la topologie des zéolithes. Il en résulte donc une augmentation de l'énergie d'activation et une diminution des coefficients de diffusion pour ces espèces.

Alkane	Zeolite	D_s (333 K) [m ² /s]	E_{act} [kJ/mol]
<i>i</i> -butane	Mordenite	4.6×10^{-9}	4.7
2-méthylpentane	Mordenite	3.7×10^{-9}	6.3
<i>i</i> -butane	ZSM-5	1.0×10^{-12}	34
<i>i</i> -butane	ZSM-22	1.6×10^{-12}	28

Tableau 5: Coefficients de diffusion et énergies d'activation sur différentes structures à 333K [99].

Le Tableau 5 résume les coefficients de diffusion et les énergies d'activation d'alcanes ramifiés sur différentes structures à 333K. Dans les zéolithes à larges pores comme la mordenite, la diffusion de l'isobutane (*i*-butane) est seulement inférieure d'un facteur 2 par rapport à son homologue linéaire. La différence entre les énergies d'activation est même plus petite, 4,7 kJ/mol contre 4,4 kJ/mol pour le *n*-butane. Pour le 2-méthylpentane, les différences sont plus importantes, et le coefficient de diffusion est 10 fois inférieur alors que l'énergie d'activation est seulement supérieure d'un facteur 3. Pour les zéolithes à taille de pores moyenne, les différences de mobilité entre l'alcane linéaire et branchées sont plus importantes. A la fois pour la zéolithe ZSM-5 et ZSM-22, le coefficient de diffusion est inférieur de l'ordre de 30 fois par rapport au *n*-butane. L'énergie d'activation du ramifié est quant à elle d'environ 30 kJ/mol contre 4,2 et 4,7 kJ/mol pour le linéaire respectivement dans les zéolithes ZSM-5 et ZSM-22.

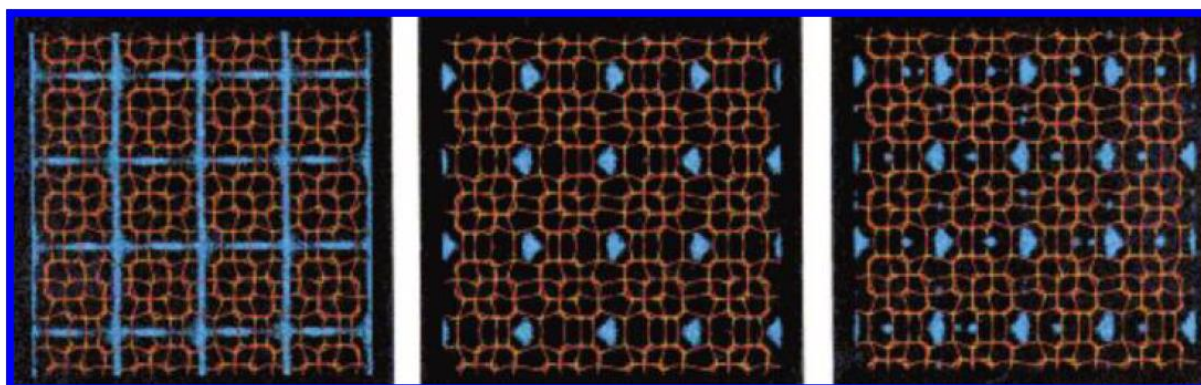


Figure 35: Probabilité de présence d'hydrocarbures dans une zéolithe de structure MFI: (à gauche) *n*-butane à 0,1 kPa, (au centre) isobutane à 0,1 kPa: (à droite) isobutane à 100 kPa. Les canaux zigzag vont de gauche à droite et les canaux droits sont perpendiculaires aux canaux zigzag [142].

Il a été remarqué dans la bibliographie des modifications au niveau des isothermes d'adsorption sur des zéolithes de type MFI entre un hydrocarbure linéaire et son homologue ramifié [142]. La Figure 35 représente la probabilité de présence du n-butane et de son homologue ramifié à 0,1 et 100 kPa sur la structure MFI.

En fonction du nombre de ramifications deux comportements peuvent être observés sur les isothermes d'adsorption (non représentés ici): i) lorsque l'alcane est mono branché, un plateau est observé sur l'isotherme comparé à l'alcane linéaire (isotherme de type I). Il y a alors adsorption de 4 molécules d'hydrocarbure par intersection (schéma du centre Figure 35) et pour toute adsorption supplémentaire, une pression supplémentaire sera nécessaire afin de faire pénétrer l'alcane ramifié dans les pores zigzags (schéma de droite Figure 35); ii) lorsque l'alcane est di branché, aucun plateau n'est observé. Dans ce cas, même en appliquant des pressions supérieures, l'alcane ramifié sera cantonné aux intersections (adsorption de 4 molécules d'hydrocarbure par intersection).

Néanmoins ce comportement particulier n'est applicable qu'aux zéolithes multi dimensionnelles. En effet selon le même article, pour les zéolithes unidimensionnelles de type MOR, le comportement est totalement inversé. En effet, ces zéolithes ayant en général des pores larges (de l'ordre de 8 Angströms) il n'y a plus de restriction au niveau de la taille des molécules. En revanche, plus la molécule est ramifiée plus elle sera dense et de ce fait pour un volume donné on pourra avoir une concentration plus grande de molécules adsorbées.

Conclusion

La problématique de la diminution des émissions en hydrocarbures imbrûlés dans les phases de démarrage à froid est désormais prise en compte puisque les problèmes environnementaux et sanitaires liés à ces émissions deviennent de plus en plus préoccupants malgré une diminution de ces émissions. Ainsi l'Union Européenne impose des seuils très restrictifs dans la prochaine norme Euro 6 qui sera appliquée à l'horizon 2014-2015. Pour réduire ces émissions, les constructeurs automobiles se sont penchés sur plusieurs solutions mécaniques comme le préchauffage électrique du catalyseur d'oxydation ou la modification de l'architecture moteur mais celle qui présente le plus bel avenir reste le post-traitement catalytique avec le piégeage des polluants sur des matériaux adsorbants.

A ce titre, différents matériaux ont pu être envisagés pour jouer le rôle d'adsorbant comme les MOF, les charbons actifs, les SAPO ou encore les matériaux mésoporeux. Les zéolithes, de par leur résistance thermique et chimique, leur importante surface spécifique et la possibilité d'ajuster différents paramètres comme la taille des pores ou l'acidité sont le matériau le plus prometteur pour cette application.

L'adsorption des hydrocarbures dans les zéolithes va dépendre à la fois des propriétés liés directement aux hydrocarbures (ramification, nombre d'atomes de carbone, polarité) mais également aux propriétés de l'adsorbant (topologie et acidité notamment). Ainsi, les chaleurs d'adsorption (et donc les constantes d'Henry) augmentent avec le nombre de carbone jusqu'à une valeur maximale avant de diminuer. De même les molécules insaturées auront plus tendance à interagir avec les sites acides (Brönsted ou Lewis) alors que les alcanes linéaires présenteront davantage des forces de Van der Waals et des forces dispersives.

Du point de vue de l'adsorbant, les deux grands paramètres à prendre en compte vont être la taille des pores et l'acidité. La taille des pores devra correspondre au diamètre cinétique des hydrocarbures afin de ne pas rendre l'adsorbant sélectif. De façon complémentaire à la taille des pores, l'acidité permettra de corriger les éventuelles sélectivités en privilégiant les molécules insaturées.

Références

- [1] Sandrine Catania, Les véhicules particuliers en France, ADEME, 2011.
- [2] Jean-Claude Guibet (2011), Les carburants et la combustion, tiré de <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- [3] Jan Kašpar, Paolo Fornasiero, Neal Hickey, Catalysis Today 77 (2003) 419–449
- [4] A. Leray, Identification des mécanismes physico-chimiques impliqués dans le post-traitement plasma des gaz d'échappement et études comparatives des différentes technologies plasma, 2012, thèse de l'Université d'Orléans.
- [5] Fenimore, Proc. Combust. Inst. 13.
- [6] F. Fajardie, Interaction métal-supports réductibles. Application à la post-combustion automobile, Réaction CO-NO-O₂, 1996, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [7] P. Darcy, Modélisation du fonctionnement d'un filtre à particules catalysé, 2005, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [8] S. Eymerie, Etude expérimentale des décharges atmosphériques générées par impulsions nanosecondes – Application au traitement des particules de suies Diesel, 2003, thèse de l'Université de Rouen.
- [9] L. Olsson, E. Fridell, J. Catal 210 (2002) 340.
- [10] F. Fajardie, J.F. Tempère, J.M. Manoli, O. touret, G. Blanchard, G. Djéga-Mariadassou, J. Catal 179 (1998) 469.
- [11] A. Ahlström, Carbon 27 (1998) 475.
- [12] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, Combustion and flame 108 (1997) 231.
- [13] A.D.H. Clague, J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, Carbon 37 (1999) 1553.
- [14] A. Palotas, L.C. Rainey, A.F. Sarofim, J.B. Vander Sande, P. Ciambelli, Energy and Fuels 10 (1996) 254.
- [15] A.E. Awara, C.N. Opris, J.H. Johnson, SAE Technical paper 970188 (1997).
- [16] R.L. Vander Wal, Combustion Science and Technology, 126 (1997) 333.
- [17] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_fr.htm.
- [18] R. Joumard, M. André, R. Vidon, P. Tassel, and C. Pruvost. Influence du cycle de conduite sur les émissions unitaires de polluants des voitures particulières. Technical Report 9902, LTE, 1999.
- [19] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Catal Today 113 (2006) 182–186.
- [20] M. Gasior, B. Grzybowska, K. Samson, M. Ruszel, J. Haber, Catal. Today 91–92 (2004) 131–135.
- [21] D. Andreeva, P. Petrova, J.W. Sobczak, L. Ilieva, M. Abrashev, Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 237–245.
- [22] Salvatore Scirè, Leonarda Francesca Liotta, Appl. Catal. B: Environmental 125 (2012) 222–246.
- [23] Alain Sassi, Emmanuel Rohart, Gérard Belot (2011). Post traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne. Tiré de <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- [24] <http://www.lme.com/>.
- [25] R. Domesle et al., Catalyst for the purification of exhaust gases of Diesel engines and method of use. US Paten 5157007.
- [26] E. Rohart et al., Acidic zirconia with high thermal stability for high sulfur resistance Diesel oxidation catalysts. SAE 200660160031.
- [27] M. Wyatt et al., The design of flow-through Diesel oxidation catalysts. SAE 9301130.
- [28] W.A. Majewski, M.K. Khair, Diesel emissions and their control. p. 428.
- [29] J.N. Armor, Catalysis Today 26 (1995) 99–105.
- [30] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, Appl. Catal. B 39 (2002) 283.
- [31] GE and Umicore Complete Technology Transfer, Sign Agreement to Commercialize GE NO_x Emissions Reduction Technology. Electronic News Publishing, 24 mars 2010.
- [32] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catalysis Today 46 (1998) 233–316.
- [33] R.Q. Long, R.T. Yang, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 5595.
- [34] A.Z. Ma, W. Grunert, Chem. Commun. (1999) 71.
- [35] G. Centi, C. Nigro, S. Perathoner, G. Stella, Catal. Today 17 (1993) 159.
- [36] J.H. Baik, S.D. Yim, I.S. Nam, Y.S. Mok, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, Top. Catal. 30/31 (2004) 37.
- [37] M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K.W. Brzezinka, E. Schreier, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke, J. Catal. 206 (2002) 98.
- [38] G. Carja, Y. Kameshima, K. Okada, C.D. Madhusoodana, Appl. Catal. B: Environ. 73 (2007) 60.
- [39] E. Ito, R.J. Hultermans, P.M. Lugt, M.H.W. Burgers, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, C.M. van den Bleek, Appl. Catal. B: Environ. 4 (1994) 95.
- [40] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, Catal. Today 100 (2005) 217.
- [41] K. Nakakita, Research and development trends in combustion and aftertreatment systems for next-generation HSDI diesel engine, R&D Review of Toyota CRDL Vol.37 No..
- [42] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, SAE Paper 1997- 970745.
- [43] V. Bellière-Bace et al., SAE Technical Paper 2007-01-1241.

-
- [44] V. Bellière-Bace, E. Rohart, V. Harle, C. Pitois, M. Allain, Ba-alumina mixed oxides with high durability and low temperature efficiency for NO_x-storage catalysts. Congrès International Minnox, Berlin (2007).
- [45] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, Appl. Catal. B. 20 (1999) 47-55.
- [46] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, J. Catal. 222 (2004) 377-388.
- [47] P. Broqvist, H. Grönbeck, E. Fridelle, I. Panas, Catalysis Today 96 (2004) 71-78.
- [48] I. Nova, L. Castoldi, F. Prinetto, V. Dal Santo, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, G. Ghiotti, R. Psaro, S. Recchia, Topics in catalysis 30/31 (2004) 181-186.
- [49] P. Broqvist, I. Panas, E. Fridelle, H. Persson, J. Phys. Chem B 106 (2002) 137-145.
- [50] <http://www.emitec.com/fr/technologie.html>.
- [51] M.J. Kirkpatrick, E. Odic, J-P. Leininger, G. Blanchard, S. Rousseau, X. Glipa, Appl. Catal. B106 (2011) 160-166.
- [52] M.J. Kirkpatrick, E. Odic, S. Zinola, J. Lavy, Appl. Catal. B. 117-118 (2012) 1-9.
- [53] Y. Dan, G. Dengshan, Y. Gang, S. Xianglin, G. Fan, J. of Hazardous Materials B127 (2005) 149-155.
- [54] R.G. Tonkyn, S.E. Barlow, J.W. Hoard, Appl. Catal. B 40 (2003) 207-217.
- [55] A. Khacef, J. Cormier, J. Pouvesle, European Physical Journal: Appl. Phys. 33 (2006) 195-198.
- [56] T.M. Orlando, A. Alexandrov, A. Lebsack, J. Herring, J.W. Hoard, Catal. Today 89 (2004) 151-157.
- [57] T. Blackbeard, V. Demidyuk, S.L. Hill, J.C. Whitehead, Plasma Chemistry Plasma Processing 29 (2009) 411-419.
- [58] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, Appl. Catal. B 78 (2008) 324-333.
- [59] A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, K. Zhang, Appl. Catal. B 90 (2009) 157-161.
- [60] Jian-Rong Li, Julian Sculley, Hong-Cai Zhou, Chem. Rev. 112 (2012) 869-932.
- [61] Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bulow, M.; Lau, M. L.; Deng, S. G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. Micropor. And Mesopor. Mater. 55 (2002) 217.
- [62] Nicholson, T. M.; Bhatia, S. K., J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 24834.
- [63] Xiang, S. C.; Zhang, Z.; Zhao, C.-G.; Hong, K.; Zhao, X.; Ding, D. R.; Xie, M. H.; Wu, C. D.; Das, M. C.; Gill, R.; Thomas, K. M.; Chen, B. Nat. Commun. 2011, 2, 204, doi: 10.1038/ncomms1206.
- [64] Jorge, M.; Lamia, N.; Rodrigues, A. E. Colloids Surf., A, 357 (2010) 27.
- [65] Lamia, N.; Jorge, M.; Granato, M. A.; Paz, F. A. A.; Chevreau, H.; Rodrigues, A. E. Chem. Eng. Sci., 64 (2009) 3246.
- [66] Horcajada, P.; Surble, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Greneche, J.-M.; Margiolaki, I.; Ferey, G. Chem. Commun. (2007) 2820.
- [67] Hartmann, M.; Kunz, S.; Himsl, D.; Tangermann, O.; Ernst, S.; Wagener, A. Langmuir, 24 (2008) 8634.
- [68] B.M. Lok, C.A. Messina, R. Lyle Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6092-6093.
- [69] David S. Wragg, Duncan Akporiaye, Helmer Fjellvåg, J. Catal. 279 (2011) 397-402.
- [70] K. Agarwal, M. John, S. Pai, B.L. Newalkar, R. Bhargava, N.V. Choudary, Micropor. Mesopor. Mater. 132 (2010) 311-318.
- [71] N. Kumar, R. Byggningsbacka, M. Korpi, L-E Lindfors, T. Salmi, Appl. Catal. A 227 (2002) 97-103.
- [72] A. Iliyas, Z. Sarshar, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Topics in Catalysis 52 (13) (2009) 1860-1867.
- [73] Z. Sarshar, M.H. Zahedi-Niaki, Q.L. Huang, M. Eic, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B. 87 (2009) 37-45.
- [74] A. Iliyas, H.M. Zahedi-Niaki, M. Eic, Applied Catalysis A: General 382 (2010) 213-219.
- [75] A. Iliyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Micropor. and Mesopor. Mater. 102 (2007) 171-177.
- [76] W. Lutz, R. Kurzhals, S. Sauerbeck, H. Toufar, J.-Chr. Buhl, T. Gesing, W. Altenburg, Chr. Jäge, Micropor. and Mesopor. Mater. 132 (2010) 31-36.
- [77] <http://www.iza-online.org/>
- [78] Kanazawa, Catal Today, 96 (2004) 171-177.
- [79] Eisuke Yoda, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 1464-1472.
- [80] D.T.P. Watson, S. Titmuss, D.A. King, Surface Science 505 (2002) 49-57.
- [81] Heather L. Abbott, Ian Harrison, Journal of Catalysis 254 (2008) 27-38.
- [82] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, Micropor. and Mesopor. Mater. 96 (2006) 149-156.
- [83] Ewa Broclawik, Paweł Kozyra, Jerzy Datka, C. R. Chimie 8 (2005) 491-508.
- [84] T.E. Hoost, K.A. Laframboise, K. Otto, Appl. Catal. B 7 (1995) 79-93.
- [85] I. Sobczak, K. Jagodzinska, M. Ziolk, Catal Today 158 (2010) 121-129.
- [86] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, Appl. Catal. A 178 (1999) 61-68.
- [87] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, F. Reinert, Surf. Sci. 603 (2009) 354-358.
- [88] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, Y. Matsuzaki, J. Mol. Struc. 716 (2005) 45-60.

-
- [89] P. Kozyra, J. Datka, *J. Mol. Struct.* 778 (2006) 35–40.
- [90] F. Benaliouche et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* (2011), doi:10.1016/j.micromeso.2011.04.040
- [91] <http://www.chemistry.manchester.ac.uk/groups/cnm/images/banner.jpg>.
- [92] <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>.
- [93] O.C. Gobin, *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption properties*. Laval University. 2006
- [94] Zhaohua Luan, Jay A. Fournier, *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (2005) 235–240.
- [95] Sander, M., Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7476–7484.
- [96] Zhu, D., Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 2033–2041.
- [97] Hongwen Sun, Zunlong Zhou, *Chemosphere* 71 (2008) 2113–2120.
- [98] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienińska, *Pure & applied Chemistry*, 57 (1985) 603–619.
- [99] Schuring D., *Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding*, thèse de doctorat, Université de Eindhoven, Pays-Bas, 2002.
- [100] J.P. Fraissard, C.W. Conner, *Physical adsorption : experiment, theory and applications*, éditions Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [101] R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 590–594.
- [102] D. N. Theodorou, J. Wei, *J. Catal.* 83 (1983) 205–224.
- [103] J. Tsikoyiannis, J. Wei, *Chem. Engng Sci.* 46 (1991) 233–253.
- [104] M.-O. Coppens, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, *Chem. Engng. Sci.* 53 (1998), 2053–2061.
- [105] J. Kärger, H. Pfeifer, *Zeolites* 7 (1987) 90–107.
- [106] T. Masuda, *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003) 2–3.
- [107] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y. JoongKim, R.Q. Snurr, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 56 (2002) 55–64.
- [108] C. Rödenbeck, J. Kärger, K. Hahn, *J. Catal.* 157 (1995) 656–664.
- [109] C. Rödenbeck, J. Kärger, K. Hahn, *J. Catal.* 176 (1998) 513–526.
- [110] F. J. M. M. de Gauw, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *J. Catal.* 204 (2001) 53–63.
- [111] T. Masuda, Y. Fujikata, H. Ikeda, and K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 323–332.
- [112] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, B. Smit, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 1103–1118.
- [113] S. S. Nivarthi, H. T. Davis, and A. V. McCormick, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995), 3217–3229.
- [114] C. Förste, A. Germanus, J. Kärger, H. Pfeifer, J. Caro, W. Pilz, A. Zikanova, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 83 (1987), 2301–2309.
- [115] K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, M. Niwa, *J. Catal.* 250 (2007) 151–160.
- [116] T. Hashiba, D. Hayashi, N. Katada, M. Niwa, *Catal. Today* 97 (2004) 35.
- [117] W.O. Haag, R.M. Dessau, 8th International Congress on Catalysis, Proceedings, vol. II, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p. 305.
- [118] S. Kotrel, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 818.
- [119] Jiang Xu, Barbara L. Mojet, Jan G. van Ommen, Leon Lefferts, *J. Catal.* 232 (2005) 411–423.
- [120] Nikolaos Dimitratos, Jacques C. Védrine, *Catalysis Communications* 7 (2006) 811–818.
- [121] S. Savitz, F. Siperstein, R.J. Gorte, A.L. Myers *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 6865–6872.
- [122] B.A. De Moor, M-F. Reyniers, O.C. Gobin, J.A. Lercher, G.B. Marin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 1204–1219.
- [123] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1474–1479.
- [124] S. Muller, *Caractérisation de catalyseurs de NO_x et de N₂O par modélisation LSER*, thèse de doctorat, Université de Metz, 2008.
- [125] Jian-Rong Li, Julian Sculley, Hong-Cai Zhou, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 869–932.
- [126] J.F.M. Denayer, A.R. Ocaikoglu, J.A. Martens, G.V. Baron, *Journal of Catalysis* 226 (2004) 240–244.
- [127] P.R. Pereira, J. Pires, M. Brotas de Carvalho, *Separation and Purification Technology* 21 (2001) 237–246.
- [128] M.D. Alba, M.A. Castro, S.M. Clarke, S. Medina, L. Messe, C. Millan, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 40 (2011) 138–143.
- [129] B. Li, V. Calemma, C. Gambaro, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 7541–7549.
- [130] W. J. M. van Well, X. Cottin, B. Smit, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 3952–3958.
- [131] Vlugt, T.; Krishna, R.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1102.
- [132] Smit, B. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5597.
- [133] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Maesen, T. Smit, B. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12301.
- [134] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Maesen, T. Beerdsen, E.; Smit, B. *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) art no. 088302.
- [135] Micke, A.; Bu'low, M.; Kocirik, M.; Struve, P. *J. Chem. Phys.*, 98 (1994) 12337.
- [136] Smit, B.; Maesen, T. *Nature*, 374 (1995) 42.

-
- [137] Eder, F. Thermodynamics and siting of alkane sorption in molecular sieves. Ph.D. Thesis, University of Twente, 1996.
- [138] Zhu, W.; Kapteijn, F.; van der Linden, B.; Moulijn, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1755.
- [139] Sun, W. J.; TristramNagle, S.; Suter, R. M.; Nagle, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 93 (1996) 7008.
- [140] Makowski, W.; Majda, D. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 707.
- [141] Makowski, W.; Majda, D. *J. Porous Mat.*, 14 (2007) 27.
- [142] Berend Smit, *Chem. Rev.* 2008, 108, 4125–4184.

PROCÉDURES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Introduction

Dans le cadre de l'étude portant sur l'adsorption des hydrocarbures sur des matériaux zéolithiques, les travaux ont été menés sur différentes séries. Dans un premier temps, afin d'étudier l'impact des caractéristiques, six structures différentes ont été testées. Il s'agit des structures FAU (Y), *BEA (β), MOR (mordénite), MFI (ZSM-5), FER (ferrièreite) et LTA (5A). Dans ce cadre, pour limiter les paramètres, le rapport Si/Al a été fixé autour de 15. Dans un second temps, pour vérifier l'impact de l'acidité sur l'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures, la zéolithe Y a été étudiée en fonction du rapport Si/Al (5, 15, 30, 80 et 100). Dans un dernier temps, afin d'améliorer les capacités d'adsorption sur la zéolithe Y et optimiser la sélectivité, les performances de différents cations (Cu, Pt, Ce et Cs) ont été testées en adsorption et en désorption sous atmosphère inerte et réactive. Ces cations ont été soit échangés, soit imprégnés sur la zéolithe parent HY-5. Dans tous les cas, des analyses de type "cold-start" ont été effectués sur les différents matériaux dans le but de tester les performances des zéolithes dans des conditions proches des échappements Diesel.

Ce chapitre s'orientera d'abord sur la présentation des matériaux et des techniques de caractérisation employées. Dans un second temps, nous verrons les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des courbes de percée suivies des désorptions en température programmée (TPD). La méthodologie mise en place pour l'exploitation des différents résultats collectés sera présentée. Finalement nous verrons une description du montage expérimental pour les tests dits "cold-start".

I. Matériaux utilisés

I.1. Zéolithes commerciales

Les différents matériaux utilisés dans cette étude sont des zéolithes commerciales (provenant de Zeolyst ou de Degussa). Les zéolithes ont des structures inorganiques cristallines de type aluminosilicate avec des enchaînements de tétraèdres de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^-$. Ces tétraèdres sont reliés par leurs extrémités composées d'oxygène formant ainsi un réseau

poreux dont la forme et la taille des pores vont dépendre de la synthèse. Cette molécule organique est par la suite éliminée par simple calcination du matériau. La formule générale d'une zéolithe est :

$M_{x/n}^{n+}[Al_x Si_y O_{2(x+y)}]^{x-} zH_2O$ (avec M le cation compensateur de charges, et n la valence du cation).

Le réseau poreux des zéolithes peut être unidimensionnelle comme la mordénite (structure MOR), bidimensionnelle comme la ferrière (structure FER) ou tridimensionnelle comme la zéolithe Bêta (structure *BEA). A l'heure actuelle, environ 133 structures de réseau sont répertoriées à l' "International Zeolite Association" qui se réunit tous les ans pour discuter de l'incorporation de nouvelles structures. Le Tableau 6 rassemble les différentes zéolithes utilisées pour l'étude de l'adsorption (un descriptif détaillé est disponible au début du chapitre V). On y trouve les dénominations utilisées, le type de structure, le cation compensateur de charge, le rapport Si/Al ainsi que la taille des pores avec le nombre de tétraèdres (noté généralement T) qui composent l'ouverture.

Dénomination	Topologie	Contre Ion	Rapport Si/Al	Taille des pores (Å)/ (Nb de T)
HMOR-20	MOR (1D)	H ⁺	20	6.5x7 / (12) 2.6x5.7 (8)
HFER-20	FER (2D)	H ⁺	20	3.5x4.8 / (8) 4.2x5.4 / (10)
5A	A (3D)	Ca	2	5 (8)
HZSM-5-11	MFI (3D)	H ⁺	11.5	5.3x5.6 (10) 5.1x5.5 (10)
Hβ-25	*BEA (3D)	H ⁺	25	5.6x5.6 / (12) 6.6x6.7 / (12)
HY-5	FAU (3D)	H ⁺	5.1	
HY-15			15	
HY-30			30	7.4x7.4 / (12)
HY-80			80	
HY-100			100	

Tableau 6: Nature et caractéristiques des zéolithes commerciales.

1.2. Zéolithes modifiées

Afin d'étudier l'influence du cation compensateur de charges sur l'adsorption et la désorption des différents hydrocarbures, la zéolithe HY-5 a été choisie comme zéolithe support pour les différents échanges. La modification du cation compensateur permet ainsi de modifier soit les capacités et/ou les sélectivités d'adsorption, soit la réactivité de la zéolithe

sous atmosphère réactive. Ainsi, quatre cations différents ont été échangés : le cérium, le césium, le cuivre et le platine. Le choix des cations est dicté par rapport soit à leurs propriétés oxydantes: Ce, Pt, Cu [1-5], soit à leurs interactions particulières avec les hydrocarbures: Cu, Pt [6,7] ou alors pour apporter un caractère basique à la zéolithe: Cs [8].

En fonction du cation, deux techniques ont été utilisées : la technique par imprégnation à humidité naissante pour le platine, le césium et le cérium et l'échange ionique pour le cuivre.

- La technique de l'imprégnation par humidité naissante consiste à dissoudre la quantité du sel métallique correspondante au pourcentage désiré dans un volume d'eau nécessaire à mouiller le support. Une fois obtenue, la solution est ajoutée goutte à goutte à la zéolithe. Après maturation pendant une heure, les catalyseurs ont été séchés sous vide à 70°C pendant 24 heures et calcinés sous atmosphère inerte à 200°C pendant 1 heure (rampe de 0.1°C/min) puis à 500°C pendant 4 heures (rampe de 0.1°C/min).
- La technique de l'échange ionique consiste à préparer une solution avec le sel métallique à la bonne concentration. Une fois la solution préparée, on y incorpore environ 5g de zéolithe puis on laisse sous agitation 24 heures à 80°C. La zéolithe est ensuite filtrée sur verre fritté, séchée et calcinée selon la même méthodologie que précédemment. Il est possible de répéter l'opération pour augmenter le taux d'échange du cation dans la zéolithe.

Remarque : Un échange ionique avec 200 mL de NaCl (1M) a été réalisé avant l'échange au cuivre et l'imprégnation au cérium. Il a été montré dans la bibliographie que le cuivre et le cérium s'échangeaient plus facilement avec le sodium que le proton [9].

Dénomination	Pt-3/Y	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Cu-4,7/Y	Cu-9,5/Y
Phase Active	Pt ²⁺	Ce ³⁺	Cs ⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺
Sel précurseur	PtCl ₂	Ce(NO ₃) ₃	CsCl	CuAc	CuAc
% massique _(th.)	3	3	3	4,7	9,5

Tableau 7: Zéolithe HY-5 échangée avec différents sels précurseurs.

Le Tableau 7 rassemble les différentes zéolithes modifiées avec le sel précurseur utilisé ainsi que le pourcentage en masse théorique de métal incorporé.

II. Caractérisations physico-chimiques

II.1. *Caractérisations texturales et structurales*

II.1.1. Porosimétrie à l'azote

La porosimétrie a été déterminée par adsorption d'azote à 77K. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) selon la relation (1) :

$$\frac{1}{W \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

Avec :

- P/P_0 : Pression relative
- W : Masse de gaz adsorbée à la pression relative P/P_0
- W_m : Volume d'azote adsorbé par gramme de solide
- C : Constante caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

La constance C est fonction de la chaleur d'adsorption de l'azote sur la surface par la relation (2):

$$C = \exp \left[\frac{(\Delta H_A - \Delta H_L)}{RT} \right] \quad (2)$$

Avec:

- ΔH_A : la chaleur d'adsorption de l'azote
- ΔH_L : la chaleur de liquéfaction de l'azote (719,3 J/mol).
- R : constante égale à 8.314
- T : température en K

La porosimétrie à l'azote est basée sur l'adsorption multicouche sur une surface solide, grâce à des forces intermoléculaires de type Van der Waals. La surface mesurée (S_{BET}) correspond à l'étendue de la surface interne accessible au gaz ainsi qu'à la surface externe et mésoporeuse. Les isothermes BET ont été obtenues grâce à un sorptiomètre Autosorb IQ de Quantachrome. Une masse d'environ 30 mg de zéolithe est dégazée pendant 180 min à 80°C puis 720 min à 150°C sous vide. La détermination des volumes microporeux et des surfaces

microporeuses sont effectuées par la méthode du t-plot. Il est ainsi possible de tracer le volume adsorbé en fonction de t , l'épaisseur statistique du film adsorbé. L'expression de cette épaisseur t peut être déterminée par l'équation de "Halsey" [10]. Nous utiliserons une équation généralisée (équation 3) présentée ci-dessous :

$$t = a \left[\frac{1}{\ln(P_0/P)} \right]^{1/b} \quad (3)$$

Où :

- t : épaisseur du film adsorbé en Å
- a et b représentent des termes pré exponentiels (respectivement 6,0533 et 3,0 pour l'azote à 77K)
- P : la pression dans la cellule en Pa
- P_0 : la pression à l'équilibre dans la cellule en Pa

A partir de l'épaisseur statistique du film, il est alors possible de calculer la surface totale occupée par les molécules d'azote adsorbées selon l'expression (4) :

$$S_t = \frac{V_{ads}^{STP} \times (15.47)}{t} \quad (4)$$

- Où :
- V_{ads}^{STP} est le volume adsorbé rapporté dans les conditions standard de pression et de température déterminé par l'intersection de la courbe du t-plot et de l'axe des ordonnées
 - 15.47 est une constante représentant la conversion du volume gazeux au liquide dans les conditions standard de pression et température

Il est également possible de calculer le volume microporeux selon l'équation (5) :

$$V_{micro} = i \times 0.001547 \quad (5)$$

- Où :
- V_{micro} représente le volume microporeux (cm^3/g)
 - i représente l'intersection de la courbe du t-plot avec l'ordonnée

De ce fait pour connaître la surface externe (S_{ext}), il suffit de faire la différence entre la surface BET (S_{BET}) et la surface microporeuse (S_{micro}) obtenue en appliquant une conversion du volume microporeux selon la relation (6) :

$$S_{ext} = S_{BET} - S_{micro} \quad (6)$$

Il est important de noter que l'Argon reste la sonde la mieux adaptée pour la réalisation d'isotherme d'adsorption sur les zéolithes. En raison de l'absence d'interaction avec les parois et d'un diamètre cinétique inférieur, ce gaz permet la représentation de la distribution en taille de pores du matériau par calcul DFT (Density Functional Theory). Dans notre cas, il nous pas été possible de réaliser des isothermes à l'argon.

II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des solides ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker-AXS en utilisant la radiation K_{α} ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) du cuivre (tension 40 kV, courant 40 mA). Un monochromateur arrière en graphite permet d'éliminer le rayonnement K_{β} , le rayonnement continu et éventuellement le rayonnement de fluorescence. Le porte-échantillon est un support en téflon de 2 cm de côté avec une profondeur d'environ 1 mm. Les échantillons sont broyés, tassés dans la cavité et arasés avec une lame de verre pour obtenir une surface bien plane dans le plan du porte échantillon.

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de 0.01° , un temps d'acquisition de 0.1s dans la région $5-50^{\circ}$ (2 θ). Les diffractogrammes sont utilisés pour identifier les espèces cristallines présentes dans les échantillons et estimer la cristallinité des matériaux par rapport à une référence (7). Un programme d'évaluation permet l'identification des composés par comparaison avec les fiches éditées par le " Joint Committee on Powder Diffraction Standards " (JCPDS).

$$\text{Cristallinité (\%)} = (I_{\text{échantillon}} / I_{\text{référence}}) \times 100 \quad (7)$$

Avec :

- $I_{\text{échantillon}}$: l'intensité du pic le plus intense de l'échantillon
- $I_{\text{référence}}$: l'intensité du pic le plus intense de la référence

II.1.3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge peut être déclinée de différentes manières: en transmission et/ou en phase gazeuse, en réflexion diffuse (DRIFTS, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry) ou en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). L'emploi d'une technique par rapport à une autre est fonction des caractéristiques à mettre en évidence. Ainsi dans le but d'une caractérisation structurale des matériaux, la spectroscopie infrarouge en transmission (réalisée en collaboration avec l'IC2M de Poitiers) et en mode ATR a été employée.

- Caractérisation de la région des hydroxyles en transmission (3300-3900 cm^{-1}):

Les échantillons ont été pastillés et traités directement *in-situ*. Les zéolithes ont été progressivement activées sous flux d'azote (30 mL/min) à 200°C (5°C/min) pendant 30 minutes suivi d'une seconde rampe à 5°C/min jusqu'à 450°C (plateau de 30 min). Les échantillons ont ensuite été refroidis à température ambiante sous flux d'azote et finalement dégazés sous vide dynamique pendant 6 heures. Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre Nicolet Nexus équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) et d'une séparatrice en KBr en utilisant une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans.

- Caractérisation de la structure par ATR (400-1400 cm^{-1}):

La spectroscopie FT-IR en mode ATR est une technique ex-situ d'analyse. Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, diamant...) supérieur à celui de l'échantillon (n_1). Il existe une onde progressive appelée onde évanescence. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

La caractérisation structurale a été complétée en étudiant les modes de vibrations de la structure dans la région 1400-400 cm^{-1} des spectres infrarouges. Les mesures ont été menées avec un spectromètre Nicolet 380 FTIR équipé de l'accessoire ATR (Smart Orbit) avec un cristal de diamant. Les spectres (64 scans; une résolution de 4 cm^{-1}) ont été enregistrés sur les différentes zéolithes préalablement calcinées à 500°C pendant 2 heures.

II.2. Caractérisation des sites actifs

Des tests permettant d'étudier l'interaction des zéolithes (échangées ou non) avec différentes molécules sondes possédant des propriétés spécifiques ont été réalisés. Par opposition aux techniques de caractérisation ex-situ, il est possible de caractériser des sites de nature différente (acide ou redox) et en très faible quantité. Le Tableau 8 résume les différentes molécules sondes et techniques employées. Cependant, il faut signaler que l'interprétation des résultats expérimentaux peut parfois s'avérer délicate, car la surface est étudiée de façon indirecte, et que les molécules sondes peuvent s'adsorber de différentes manières, voire parfois réagir chimiquement pour donner naissance à des sous-produits.

Molécule sonde	Nature chimique	Technique expérimentale	Echantillons analysés	Informations obtenues
Pyridine	Base de Lewis et Brönsted	FT-IR en transmission	Tous les matériaux	Rapport Lewis/ Brönsted, force des sites Force des sites acides
NO	Base de Lewis	DRIFTS	Pt-3/Y; Cu-4,7/Y; Cu-9,5/Y	Etat électronique des cations métalliques et localisation dans la structure
CO	Base de Lewis	DRIFTS	Pt-3/Y; Cu-4,7/Y; Cu-9,5/Y	
-	-	DR UV-Vis	Zéolithes échangées	

Tableau 8: Les différentes molécules sondes et les techniques spectroscopiques utilisées.

II.2.1. Caractérisation des sites acides

La caractérisation des sites acides a été effectuée à l'IC2M et de manière complémentaire à l'étude des groupes hydroxyles. Ainsi l'équipement utilisé et la préparation des matériaux sont identiques au paragraphe précédent (cf. paragraphe II.1.3).

Suite à l'activation des zéolithes, la pyridine a été adsorbée (200 Pa à l'équilibre) à 25°C puis désorbée jusqu'à 450°C (par palier de 50°C de 50 à 450°C). La quantité totale de sites acides de Brönsted (BAS) et de Lewis (LAS) a été déterminée en intégrant respectivement l'aire des bandes à 1543 cm⁻¹ (ion pyridinium PyH⁺) et 1453 cm⁻¹ (pyridine adsorbée sur un site de Lewis PyL) [11]. Les spectres ont été normalisés à un disque de 10 mg.cm⁻² afin d'obtenir des données quantitatives.

II.2.2. Caractérisation des sites rédox (métalliques)

Différentes molécules sondes (NO et CO) et techniques expérimentales (DRIFTS et spectroscopie UV en réflexion diffuse) ont été employées pour caractériser l'état électronique des cations échangés ainsi que leur emplacement dans la structure. Il n'existe pas de technique universelle pour caractériser l'état de surface mais c'est la complémentarité de ces techniques qui permettra d'obtenir une vision claire de l'état électronique des cations.

- Adsorption de NO et CO suivie par DRIFTS:

Le suivi de l'adsorption des molécules sondes par DRIFTS a été employé pour caractériser l'état électronique des zéolithes Pt-3/Y, Cu-4,7/Y et Cu-9,5/Y. Dans le cas de l'étude de phénomènes de surface, la spectroscopie FT-IR en transmission est parfois difficilement applicable avec certains échantillons très absorbants (catalyseurs, matériaux carbonés) ou non pastillables. Pour cela, il est souvent préférable d'utiliser, quand c'est possible, la technique en réflexion diffuse. La réflexion diffuse est un phénomène complexe qui se produit lorsqu'un rayonnement frappe la surface d'une poudre finement divisée. Cependant, puisque ces surfaces sont nombreuses et que leur orientation est aléatoire, le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions. La Figure 36 représente le montage optique utilisé dans le cadre de notre étude (accessoire optique " The Selector " de GRASEBY SPECAC).

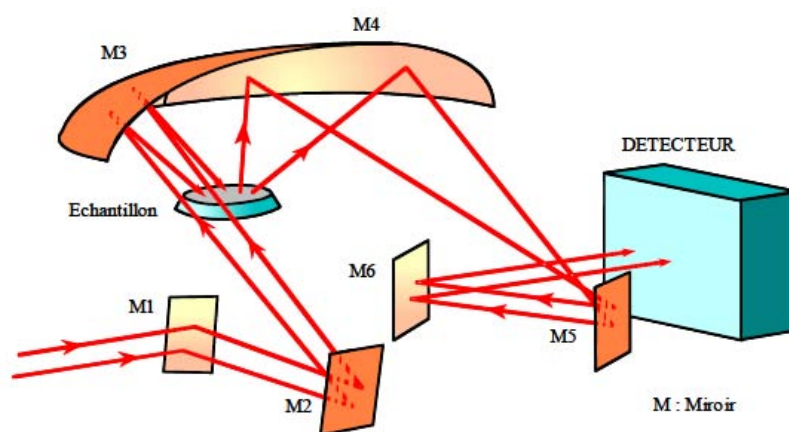


Figure 36: Schéma de l'accessoire optique DRIFTS utilisé.

Les zéolithes finement broyées ont été progressivement activées sous flux d'hélium (60 mL/min) de 35 à 460°C (5°C/min) pendant 60 minutes. Les échantillons ont ensuite été refroidis à 30°C sous hélium. Le CO (1000 ppm) ou NO (2000 ppm) a ensuite été introduit

avec un débit de 70 mL/min. Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre Varian Excalibur 4100 series équipé d'une chambre d'environnement "Specchra-Tech" et d'un détecteur MCT. Le temps $t = 0$ min coïncide avec l'introduction des molécules sondes puis un spectre a été enregistré toutes les minutes pendant 10 minutes, puis toutes les 10 minutes jusqu'à saturation du matériau. La référence a été enregistrée à 30°C sur le matériau dégazé afin d'étudier uniquement les bandes d'absorption due à l'adsorption des molécules sondes.

Il est important de noter qu'en présence de zéolithes, le spectre infrarouge enregistré en DRIFTS devient inexploitable en dessous de 1600 cm^{-1} en raison d'une trop forte absorption du faisceau par le matériau.

- Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (DR UV-Vis):

La spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse fournit des informations complémentaires sur le degré d'oxydation des éléments de transition et sur le transfert de charge avec les anions/ligands voisins. Elle repose sur le même principe que la spectroscopie UV-Visible classique mais dans ce cas seule la réflexion diffuse est détectée (en opposition à la réflexion spéculaire).

Les zéolithes préalablement calcinées ont été analysées sur un spectromètre double faisceaux Agilent Cary Series 4000 UV/Vis équipé d'une sphère d'intégration, dont la surface interne est revêtue de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les spectres ont été enregistrés entre 190 et 800 nm avec une vitesse de 600 scans/min, une résolution de 2 nm, à température ambiante et pression atmosphérique. La référence a été enregistrée sur la zéolithe parent HY-5 afin d'étudier que les effets dus à l'incorporation de cations métalliques.

III. Adsorption des hydrocarbures: courbes de percée

III.1. Conditions opératoires

III.1.1. Montage expérimental

Le système expérimental utilisé pour étudier l'adsorption/désorption des HC est représenté sur la Figure 37. Il est composé de trois saturateurs pour le toluène (2), le décane (3) et l'eau (4) placés respectivement dans des bains thermostatés à 2, 15 et 30°C, permettant de générer la pression de vapeur désirée. Tous les gaz arrivent à la croix union

(1), traverse le lit catalytique et sont analysés via une cellule gaz chauffée (trajet optique = 2m) couplée à un spectromètre FTIR.

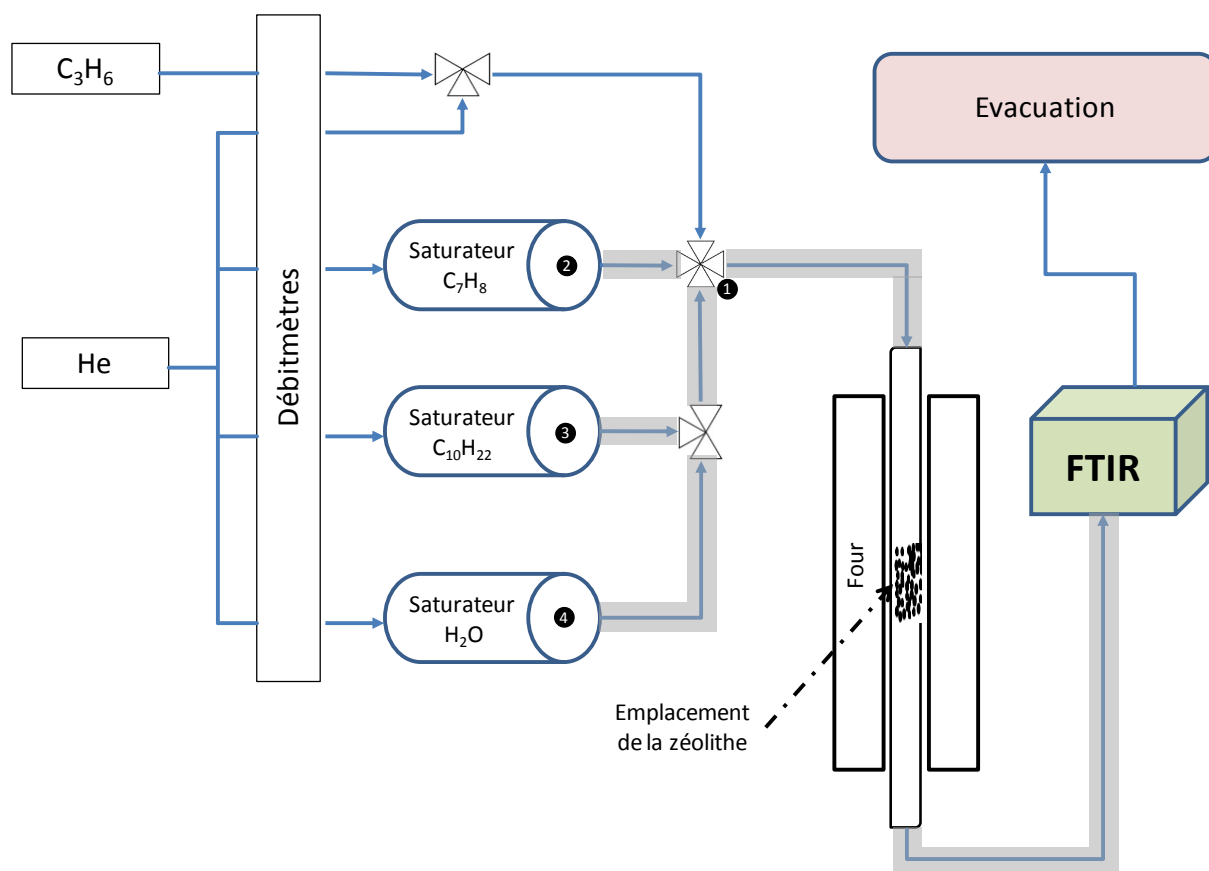


Figure 37: Schéma du montage utilisé pour étudier l'adsorption des HC et les TPD.

Les parties grisées sur la Figure 37 correspondent à la présence de cordons chauffants (température de consigne de $100^{\circ}C$) pour éviter la condensation de l'eau et des différents hydrocarbures en amont de la cellule d'analyse FTIR.

Le réacteur utilisé dans le dispositif expérimental est un tube en quartz de diamètre intérieur 6 mm et d'épaisseur de paroi 1 mm. La zéolithe, maintenue par deux morceaux de laine de quartz, est placée dans la zone isotherme du four.

L'introduction des gaz est contrôlée par un diluteur/mélangeur (Calibrage modèle DGM) équipé de 3 débitmètres massiques BROOKS 5850 TR et de deux débitmètres massiques BROOKS 5850S. Ces débitmètres sont commandés et étalonnés via des consoles de contrôle de même marque (modèle 0154). Pour l'ensemble des tests effectués à Saint-Avold, l'hélium sera le gaz vecteur. Le débit total pour les phases d'adsorption est maintenu

égal à 150 mL/min et à 60 mL/min pour les phases de désorption en température programmée (TPD).

III.1.2. Conditionnement des catalyseurs

Les zéolithes ont subi un premier traitement thermique sous air selon une procédure bien précise afin d'obtenir les formes protonées des échantillons. Ainsi, une rampe de température de 5°C/min est appliquée lors du chauffage de la température ambiante jusqu'à 200°C avec un palier pendant deux heures dans un premier temps. Le but de ce palier est d'éliminer la plupart de l'eau à température modérée afin d'éviter la désalumination à plus haute température. Les zéolithes sont ensuite calcinées à 500°C (rampe de 5°C/min) pendant 4 heures, puis refroidis à température ambiante.

Ensuite, dans le but de réaliser des essais reproductibles, les zéolithes ont été pastillées à 4 tonnes puis broyées et tamisées entre 200 et 630 μm . La granulométrie ainsi contrôlée permet d'éviter des contre-pressions et des pertes de charge trop importantes dans le système. Avant chaque test, l'échantillon est d'abord dégazé *in situ* à 500°C sous hélium pour nettoyer la surface de toute trace d'eau, de CO_2 ou de polluant organique. Globalement le programme de températures décrit sur la Figure 38 est appliqué pour chaque test.

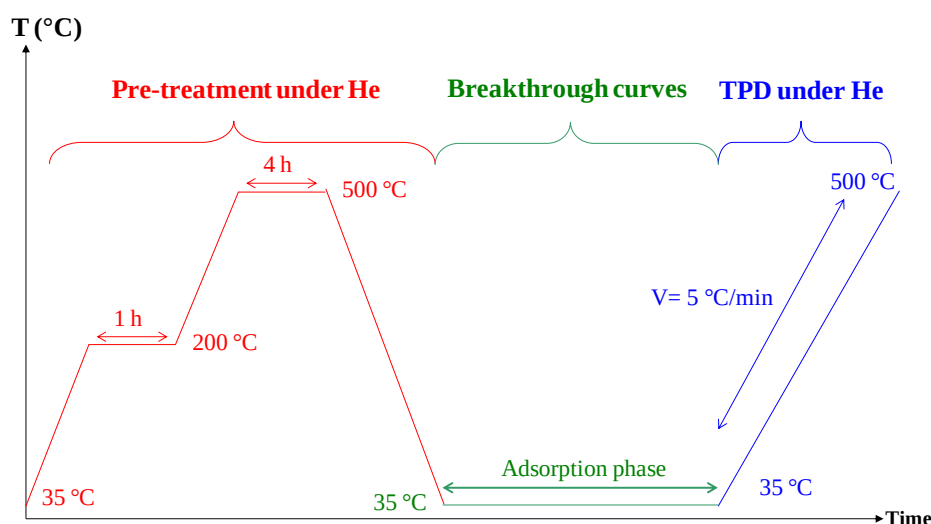


Figure 38 : Programme de températures appliqué pour l'étude de l'adsorption (courbe de percée + TPD).

III.1.3. Composition du mélange gazeux

Les mélanges gazeux utilisés et les rapports de concentration des différents composés ont été choisis afin de mimer au mieux les concentrations réellement émises en sortie d'échappement lors des phases à froid d'un moteur Diesel. Pour l'étude de l'adsorption, trois molécules de nature différente ont été choisies, représentant chacune une famille d'HC :

- 300 ppm de décane ($C_{10}H_{22}$) représentant les alcanes linéaires
- 600 ppm de toluène (C_7H_8) représentant les aromatiques
- 1330 ppm de propène (C_3H_6) représentant les insaturés

La pureté des différents gaz employés pour la phase d'adsorption sont détaillées dans le Tableau 9. Les hydrocarbures liquides proviennent de la société Carlo Erba avec une pureté de 99.9% pour le toluène et de la société Sigma Aldrich avec une pureté de 99.9% pour le décane.

Gaz	Pureté
5000 ppm de C_3H_6 dilué dans He	$O_2 < 0,1 \text{ ppm}$; $C_nH_m < 0,1 \text{ ppm}$;
He (alphagaz 2)	$CO < 0,1 \text{ ppm}$; $CO_2 < 0,1 \text{ ppm}$;
	$H_2 < 0,1 \text{ ppm}$; $H_2O < 0,1 \text{ ppm}$; $N_2 < 0,1 \text{ ppm}$

Tableau 9 : Caractéristiques des bouteilles de gaz utilisées.

A ce mélange d'hydrocarbures et en fonction des conditions opératoires, de l'eau distillée (1%) peut être rajoutée afin d'étudier son influence sur les capacités d'adsorption et les températures de désorption des HC sur les différentes zéolithes.

III.2. **Exploitation des spectres IR pour obtenir les courbes de percée**

Le suivi de l'adsorption en déterminant les courbes de percée est une méthode complémentaire aux isothermes d'adsorption classiquement rencontrés dans la bibliographie. L'étude de l'adsorption réalisée à 35°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) sur chaque zéolithe. Le principe des courbes de percée est expliqué sur la Figure 39.

Un flux gazeux de concentration C_0 (correspondant à la concentration de chaque hydrocarbure à l'entrée du réacteur) est envoyé continuellement sur l'adsorbant. Dans les

premiers instants et jusqu'au point de percée (t_p sur la Figure 39), le flux gazeux traverse l'adsorbant où il est totalement adsorbé. En sortie du système, au niveau du détecteur, la concentration $C/C_0 = 0$ est détectée. A partir du point de percée, les premières molécules ont traversé l'adsorbant et sont détectées. La courbe de percée est terminée lorsqu'en sortie du système une concentration $C = C_0$.

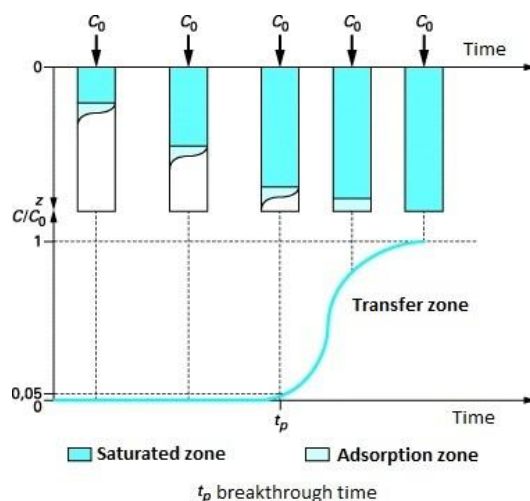


Figure 39 : Principe d'une courbe de percée [12].

La durée des tests étant longue, le t_0 coïncidera avec le moment où les différents hydrocarbures sont envoyés sur l'échantillon. Les spectres (résolution 2cm^{-1} , accumulation de 50 scans) sont enregistrés avec une cellule gaz FTIR (Série Cyclone – Specac, parcours optique = 2 m, $V = 0.19\text{ L}$) chauffée à 120°C (pour éviter toute condensation) et couplée à un spectromètre Varian Excalibur 4100 série avec un détecteur DTGS. Pour l'ensemble des tests en phase gazeuse, un spectre de référence sera enregistré sur le gaz vecteur (Hélium).

III.2.1. Élimination des interférences spectrales

L'exploitation des spectres IR des gaz en ligne en sortie du réacteur à lit fixe est réalisée en fonction du temps ou de la température. Les hydrocarbures étudiés présentant pour certains de nombreux modes de vibration actifs en IR, il est souvent nécessaire d'éliminer les interférences spectrales avec d'autres espèces pour leur quantification (Figure 40). Le moyen le plus efficace pour les éliminer est de choisir convenablement la bande sur laquelle la quantification va porter puis de soustraire le spectre des espèces interférentes. Même si pour le propène et le toluène des bandes isolées sont détectables respectivement à 913 et 728 cm^{-1} ,

il sera indispensable d'effectuer des soustractions spectrales pour pouvoir isoler le spectre du décane.

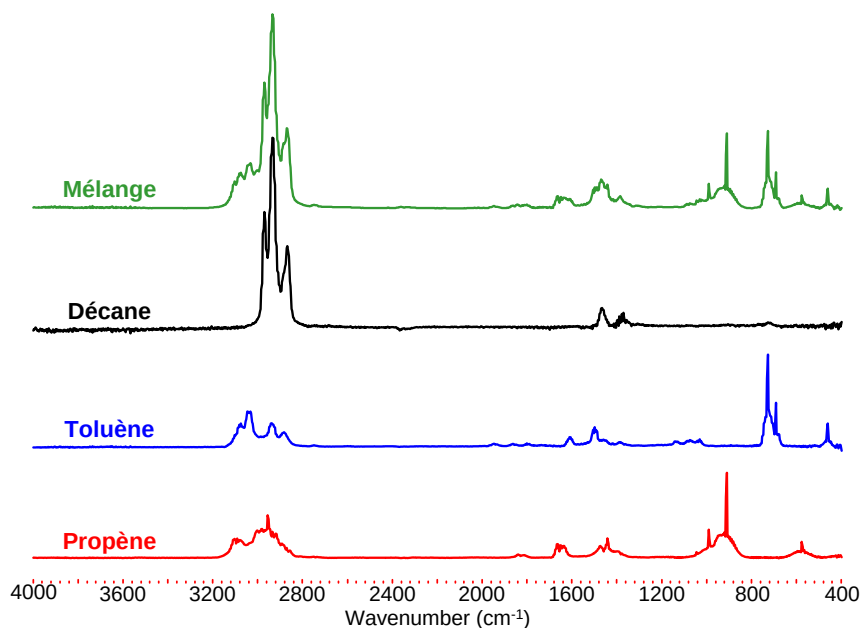


Figure 40: Spectres IR en phase gazeuse des hydrocarbures seuls et en mélange ternaire.

Le Tableau 10 rassemble les différentes interactions et les soustractions spectrales effectuées le cas échéant. Pour l'exploitation des courbes de percée, les absorbances de chaque hydrocarbure sont ensuite mesurées et tracées en fonction du temps (Figure 40).

N°	Composés	Fréquence (cm ⁻¹)	Méthode de quantification	Mode de Vibration	Interférences
1	Décane	2932	Abs.	$\nu_{\text{asym}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	Soustraction N° 2, 3
2	Propène	912	Abs.	$\delta\text{C-H}$	-
3	Toluène	728	Abs.	$\delta\text{C-H}$	-

Tableau 10: Caractéristiques des bandes IR utilisées pour la phase d'adsorption.

III.2.2. Calcul des quantités adsorbées à saturation

Afin de déterminer les capacités d'adsorption des différentes zéolithes pour chaque hydrocarbure, une intégration des courbes de percée a été effectuée dont un exemple pour le toluène sur la zéolithe HY-15 est présenté sur la Figure 41.

L'exploitation des courbes de percée donnent des renseignements sur les quantités maximales adsorbées (Q_a), les quantités désorbées durant la phase d'adsorption (Q_d) et les quantités adsorbées à saturation du matériau (Q_{sat}) pour chaque hydrocarbure (Figure 41).

Le calcul des quantités adsorbées (en mmol/g) a été obtenu en intégrant chaque courbe de percée suivant l'équation (8). Dans un but d'homogénéiser les résultats, les valeurs obtenues ont été rapportées à la masse de zéolithe utilisée.

$$Q_{sat} = \frac{D \times \int_{t_i}^{t_f} (C_{HCin} - C_{HCout}) dt}{m} \quad (8)$$

Avec :

- Q_{sat} : quantité d'HC adsorbée à saturation (mmol/g)
- C_{HCin} : concentration d'HC introduite (ppm)
- C_{HCout} : concentration d'HC mesurée à l'émission (ppm)
- D : débit volumique total aux analyseurs (NL/h)
- m : masse des zéolithe (en g)

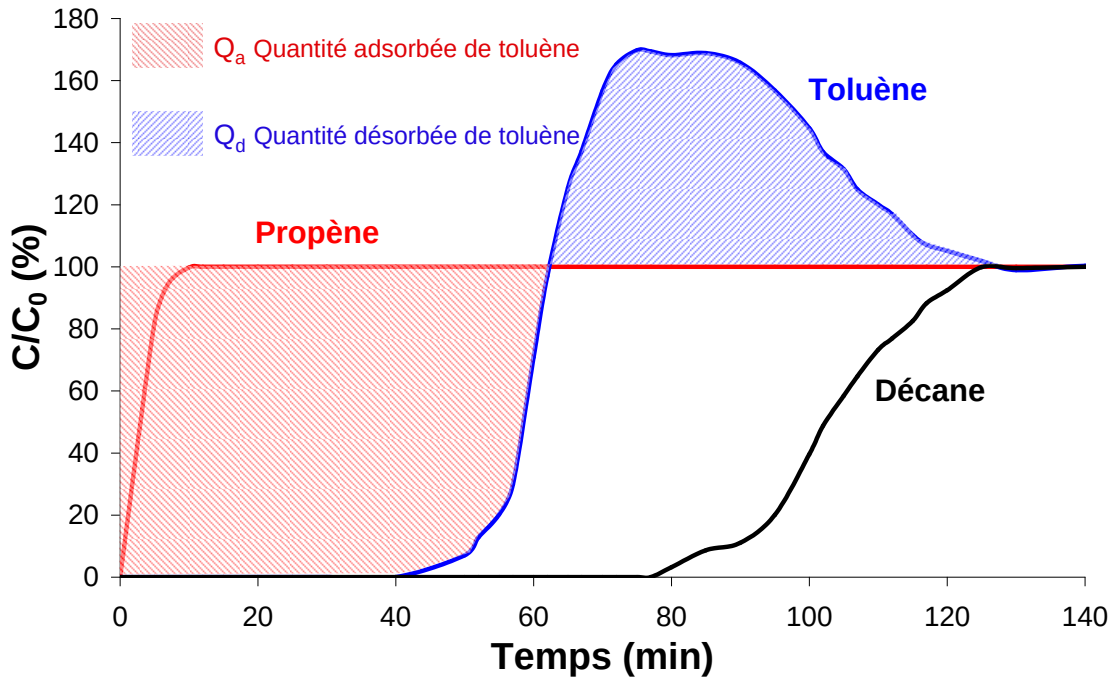


Figure 41 : Représentation des quantités adsorbées Q_a et désorbées Q_d de toluène sur la zéolithe HY-15.

La relation (8) appelle néanmoins quelques remarques :

- La valeur de t_i doit être connue ;
- La valeur de t_f correspond à l'instant où C_{HCout} est maximale et constante ;
- La valeur de l'intégrale est affectée par le temps de réponse du spectromètre ;

En pratique, connaissant la valeur de C_0 et l'absorbance correspondante pour chaque hydrocarbure, une règle de trois a été appliquée pour transformer les valeurs obtenues en concentration. L'intégration des différentes courbes de percée a été réalisée en utilisant la méthode des trapèzes. Afin de ne pas surestimer les quantités adsorbées (et pour répondre aux différentes remarques citées précédemment), l'intégration a également été effectuée sur les courbes de percée à blanc (référence) et soustraite aux valeurs obtenues sur les différentes zéolithes.

IV. Désorption en température programmée (TPD)

L'étude des courbes de percée n'apporte pas toutes les informations pour étudier les interactions entre les hydrocarbures et la zéolithe. L'étude des désorptions en température programmée nous donne des informations complémentaires sur les forces des liaisons engagées (physisorption ou chimisorption) mais également sur les quantités qui auront désorbées. La différence entre quantité adsorbée et quantité désorbée permettra de connaître la quantité d'hydrocarbures ayant polymérisés (cokés) à la surface de la zéolithe. Dans ce paragraphe va être détaillée la méthodologie pour la réalisation des TPD sous atmosphère inerte (He) ou réactive (présence d'O₂ ou/et NO_x dans le système).

IV.1. Composition des mélanges gazeux

Trois mélanges gazeux différents ont été utilisés pour la réalisation des désorptions en température programmée:

- He permettant d'obtenir des informations sur les interactions entre les HC et la zéolithe
- He / O₂ (10%) permettant d'étudier le caractère oxydant du matériau
- NO (1800ppm) / O₂ (10%) permettant d'étudier la réduction des NO_x par les hydrocarbures adsorbés.

Les puretés des différents gaz employés pour l'étude de la désorption sont représentées dans le Tableau 11.

Gaz	Pureté
2000 ppm de NO dilué dans He	-
He (alphagaz 2)	O ₂ < 0,1 ppm ; C _n H _m < 0,1 ppm ; CO < 0,1 ppm; CO ₂ < 0,1 ppm ; H ₂ < 0,1 ppm ; H ₂ O < 0,1 ppm ; N ₂ < 0,1 ppm
O ₂ (alphagaz 2)	H ₂ O < 500 ppb; N ₂ < 4 ppb. C _n H _m < 100 ppb; CO < 100 ppb; CO ₂ < 100 ppb; H ₂ < 100 ppb

Tableau 11 : Caractéristiques des bouteilles de gaz utilisées.

IV.2. Obtention des profils de TPD

A l'issue de la phase d'adsorption, les échantillons sont dégazés pendant une heure sous hélium avec un débit de 60 mL/min. Ce dégazage permet d'éliminer toute trace d'hydrocarbures dans le système et ceux qui sont faiblement physisorbés à la surface du matériau.

A l'instant t_0 , le mélange réactionnel est envoyé dans le système et une rampe de température de 10°C/min est appliquée simultanément de 35 à 500°C. Un spectre infrarouge est enregistré toutes les deux minutes permettant d'avoir un point tous les 20°C.

Les caractéristiques du spectromètre et de l'acquisition des spectres IR restent identiques aux courbes de percée (cf. partie III.2)

IV.3. Détermination des quantités désorbées lors de la TPD

En fonction de l'atmosphère utilisée pour la réalisation de la désorption en température programmée, des composés supplémentaires sont détectés sur les spectres IR. Les caractéristiques des différentes bandes ou régions spectrales employées pour la quantification lors de la TPD sont résumées dans le Tableau 12.

N°	Composés	Région spectrale (cm ⁻¹)	Méthode de quanti.	Mode de Vibration	Interférence
1	Décane	2932	Abs.	$\nu_{\text{asym}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	Soustraction
		1550-1448	Aire	$\delta\text{C-H (CH}_2\text{)}$	N° 2, 3, 4
2	Propène	912	Abs.	$\delta\text{C-H}$	Soustraction N°4
3	Toluène	728	Abs.	$\delta\text{C-H}$	-
4	Ethène	950	Abs.	$\delta\text{C-H}$	-
5	CO ₂	2400-2275	Aire	$\nu_{\text{asym}}\text{C-O}$	-
6	CO	2142-2020	Aire	$\nu_{\text{asym}}\text{C-O}$	-

Tableau 12: Caractéristiques des bandes IR utilisées pour la phase de désorption.

La méthodologie de soustraction spectrale et de représentation graphique restent identiques à celles appliquées aux courbes de percée. La Figure 42 donne un exemple de profils TPD obtenus sur la zéolithe HY-15 sous un flux d'hélium avec une rampe à 10°C/min.

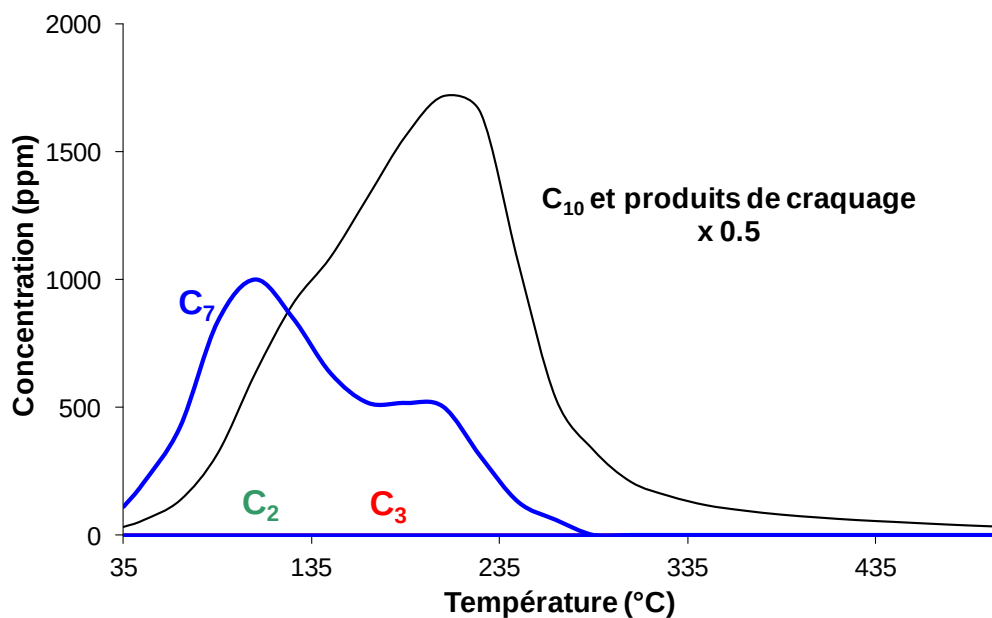


Figure 42 : Exemple de profils TPD obtenus sous He après la phase d'adsorption sur la zéolithe HY-15.

Dans ce cadre, la spectroscopie IR connaît quelques limitations en matière d'identification et de quantification des hydrocarbures. En fonction des zéolithes, il arrive que certains hydrocarbures comme le toluène ou le décane craquent à partir d'une certaine

température générant ainsi d'autres alcanes ou alcènes linéaires. La soustraction spectrale n'est efficace qu'à condition de posséder les spectres infrarouges des composés purs. Le mécanisme de craquage étant complexe (un hydrocarbure généré pouvant lui-même craquer à nouveau ou coker), il nous est alors impossible de distinguer la nature des hydrocarbures générés.

On assimilera alors toute l'absorbance mesurée au décane, ce qui nous permettra de comparer relativement chaque zéolithe entre elles mais ne nous permettra pas de connaître les quantités absolues qui ont désorbées. La seconde limitation provient du domaine de linéarité du détecteur qui obligera le choix d'une autre bande dont le coefficient d'extinction molaire est plus faible.

La méthode de calcul des quantités désorbées reste sensiblement similaire à celle appliquée à la phase d'adsorption. Alors que pour les courbes de percée, l'intégration était effectuée entre la courbe et le C_0 , pour les TPD on intégrera la partie se situant en dessous de la courbe. L'équation (9) est utilisée pour déterminer la quantité désorbée rapportée à la quantité de zéolithe utilisée.

$$Q_{TPD} = \frac{D \times \int_{t_i}^{t_f} (C_{HCout}) dt}{m} \quad (9)$$

Avec :

- Q_{TPD} : la quantité d'hydrocarbure désorbée (mmol/g)
- D : le débit total (mL/min)
- m : la masse de zéolithe introduite dans le réacteur (g)
- C_{HCout} : la concentration détectée en sortie du réacteur à l'instant t (ppmv)
- t_f : le temps mis pour atteindre 500°C (min)

Dans la majorité des cas, les quantités désorbées ne correspondent pas aux quantités adsorbées. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène. Lorsque des quantités supérieures sont mesurées, cela pourrait être dû à des réactions de craquage générant des insaturés comme le propène mais également des alcanes linéaires mesurés en même temps que le décane. Lorsque les quantités désorbées sont inférieures aux quantités adsorbées, cela pourrait être dû d'une part au dégazage qui précède la TPD (élimination des espèces faiblement physisorbées) mais également aux réactions de craquage pouvant mener au cokage des hydrocarbures (et donc leur absence en sortie de réacteur).

V. Tests effectués à l'UPMC

V.1. Description du montage

Les tests catalytiques ont été réalisés à l'aide du montage expérimental décrit sur la Figure 43. Ils ont été effectués à pression atmosphérique avec un débit fixé à $250 \text{ cm}^3/\text{min}$, et la masse du catalyseur introduite est de $0,200 \text{ g}$ de façon à obtenir une VVH (vitesse volumique horaire) de $20\,000 \text{ h}^{-1}$. La zéolithe est déposée dans un réacteur en pyrex de type U placé dans un four vertical. La température est programmée et contrôlée par un régulateur de température type Eurotherm permettant une montée linéaire ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) ou de travailler en mode isotherme.

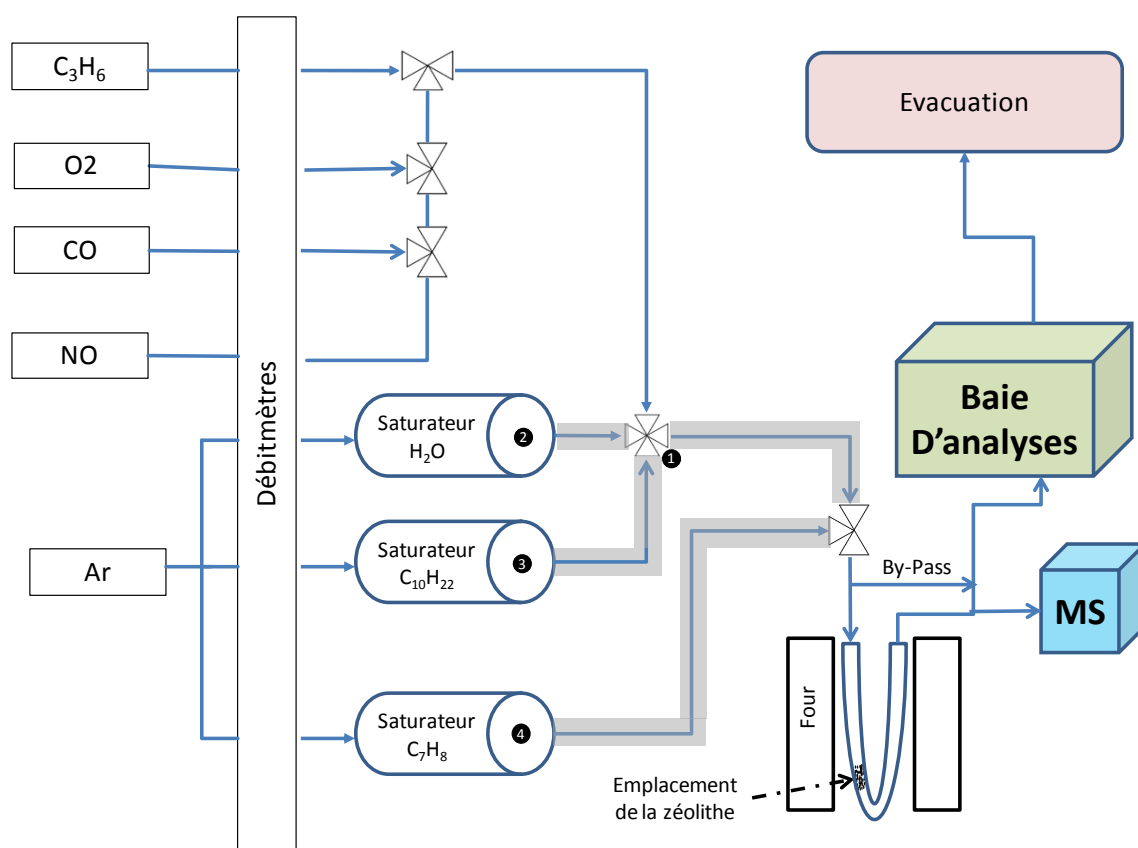


Figure 43: Schéma du montage utilisé pour les tests complets de type "Cold-Start".

La composition du flux réactionnel utilisé au cours de nos expériences est présentée dans le Tableau 13. Le débit des différents gaz utilisés au cours des expériences est contrôlé par des débitmètres massiques Brooks (Series 5850E). La teneur en eau, toluène et décane est déterminée par la pression de vapeur saturante suivant l'équation de Raoult.

Gaz	Pureté
125 ppm de NO (0.25% dans Ar)	-
3% H ₂ O	
670 ppm de C ₃ H ₆ (0.5% dans Ar)	-
280 ppm de C ₇ H ₈ (liquide)	-
200 ppm de C ₁₀ H ₂₂ (liquide)	-
Ar (alphagaz 2)	O ₂ < 0,1 ppm ; C _n H _m < 0,1 ppm ; CO < 0,1 ppm; CO ₂ < 0,1 ppm ; H ₂ < 0,1 ppm ; H ₂ O < 0,1 ppm ; N ₂ < 0,1 ppm
10% O ₂ (alphagaz 2)	H ₂ O < 500 ppb; N ₂ < 4 ppb. C _n H _m < 100 ppb; CO < 100 ppb; CO ₂ < 100 ppb; H ₂ < 100 ppb
250 ppm CO (0.1% dans Ar)	-

Tableau 13 : Compositions volumiques du mélange réactionnel.

V.2. Analyses des gaz

Les flux gazeux en sortie de réacteur sont mesurés par une baie d'analyse, équipée de quatre analyseurs de gaz spécifiques permettant l'analyse simultanée de NO, NO₂, NO_x, HC, N₂O, CO et CO₂ (Figure 44).

- ✓ Les oxydes d'azote (NO, NO₂ et NO_x) sont simultanément analysés par une unité en ligne (NOXMAT CLD 700 AL). Son principe de détection repose sur la chimiluminescence de NO par réaction avec l'ozone. La chimiluminescence produite est mesurée, à l'aide d'un filtre optique, par un photomultiplicateur à haute sensibilité. NO₂ est converti à 350°C grâce à une cartouche contenant du molybdène qui réduit sélectivement NO₂ en NO.
- ✓ La concentration totale des hydrocarbures est analysée par un détecteur à ionisation de flamme (FIDAMAT 5E-I).
- ✓ La formation de N₂O (protoxyde d'azote), CO et de CO₂ est suivie par spectrométrie d'absorption infrarouge (ULTRAMAT 6E).

Un système de séchage du gaz à analyser, au moyen d'une membrane (Perméapure), permet l'élimination sélective de la vapeur d'eau des effluents en entrée de la baie d'analyse. A noter que cette membrane est perméable aux alcools à courte chaîne carbonée.

Chaque analyseur est relié à un système d'acquisition qui enregistre la tension (0-10 V) délivrée par chaque analyseur. L'enregistrement des données est effectué à l'aide du logiciel labVIEW 7.

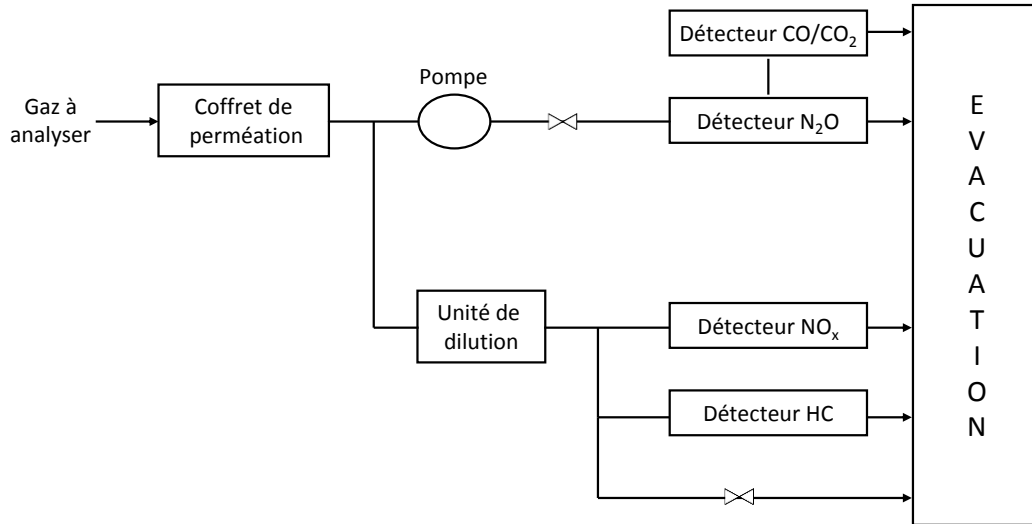


Figure 44: Schéma de la baie d'analyse SIEMENS.

V.3. Méthodologie de calcul

V.3.1. Détermination de la capacité d'adsorption des HC

La Figure 45 représente un exemple de courbe de percée en mélange complet obtenue avec la zéolithe HY-5. On y distingue quatre phases :

- ❶ : passage des gaz par le by-pass vers les détecteurs durant les 270 premières secondes.
- ❷ : passage des gaz par le by-pass vers la hotte de 270 à 650 secondes.
- ❸ : adsorption sur le matériau adsorbant, de 650 à 1300 secondes.
- ❹ : TPD sous la même atmosphère, de 9260 à 12000 secondes.

Rq : La période entre 1300 et 9260 s correspond à la période de stabilisation.

De manière surprenante, la concentration en hydrocarbures diminue dans les premiers instants de la TPD (zone ❹ de la Figure 45). Cette chute brutale peut être expliquée par le fait qu'en augmentant la température, les structures des zéolithes deviennent plus flexibles, permettant l'insertion de molécules supplémentaires dans le réseau poreux [13].

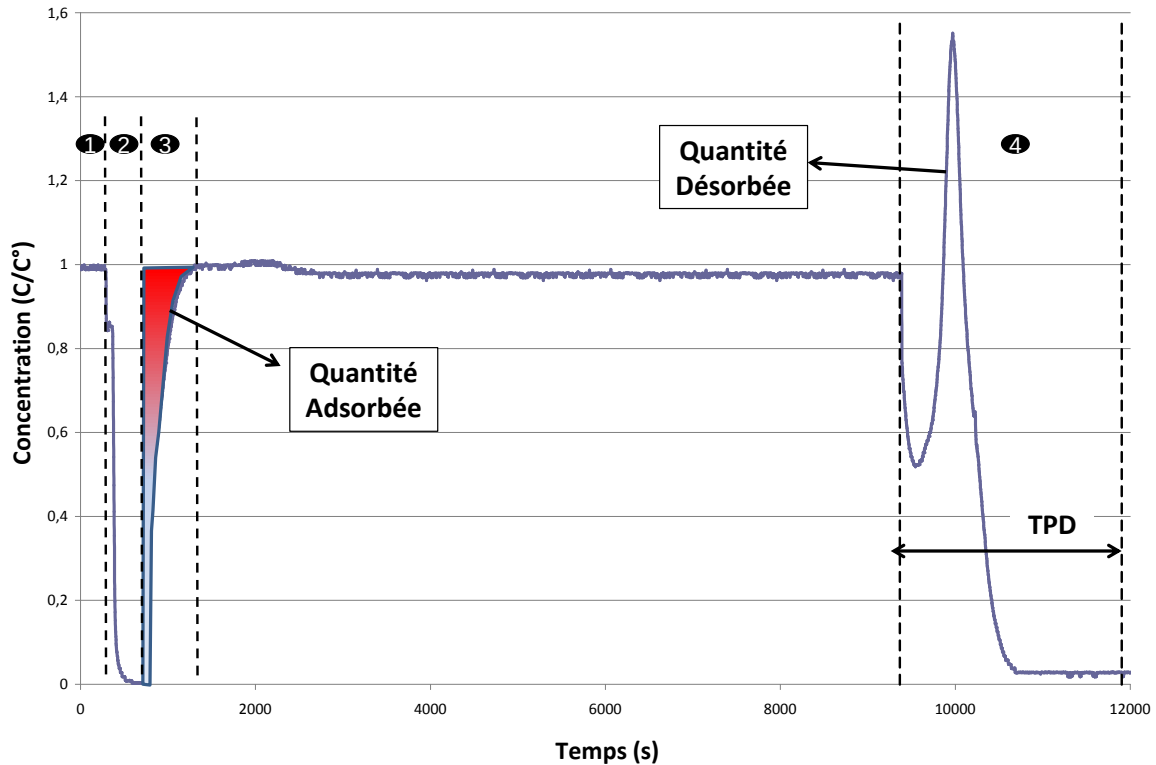


Figure 45 : Exemple d'adsorption des HC en mélange complet suivie d'une TPD sur la zéolithe HY-5.

La quantité d'hydrocarbures adsorbée par la zéolithe durant la courbe de percée est calculée par différence entre la quantité introduite et la quantité émise durant la période d'adsorption (Figure 45). Cette période est définie à partir de t_i (début de l'absorption) jusqu'à t_f (instant à partir duquel tous les HC injectés sont détectés en sortie). Le calcul de cette quantité se fait par l'intégration du signal mesuré selon la relation (8) (cf. partie III.2.2). Néanmoins, la valeur de ces émissions est légèrement différente de celle enregistrée lorsque le mélange passe par le by-pass. Ce phénomène est dû à l'existence d'une légère différence entre les pertes de charge le long des chemins " circuits réacteurs " et " by-pass".

V.3.2. Temps de transfert et de réponse des analyseurs

Dans l'exemple présenté dans la Figure 46, les essais ont été réalisés en présence de 6000 ppm d'HC à 250 mL/min, avec et sans zéolithe.

En absence de matériau adsorbant, un décalage dans le temps de l'ordre de 500 secondes (70 s de temps de transfert entre t_0 et t_f ($\Delta t_{\text{Transfert}}$) et 430 s de temps de réponse à 95% entre t_f et t_r ($\Delta t_{\text{Réponse}}$)) apparaît entre l'instant t_0 et l'instant où le signal du FID ne varie plus. L'aire bleue correspond à ce décalage. Cette aire n'est pas liée à l'adsorption des HC et

doit donc être déduite des aires calculées pour la quantité d'HC adsorbée. En effet, elle peut représenter jusqu'à environ 50% de l'aire totale colorée sur la Figure 46.

$$t_i = t_0 + \Delta t_{\text{Transfert}} + \Delta t_{\text{Réponse}} \quad (10)$$

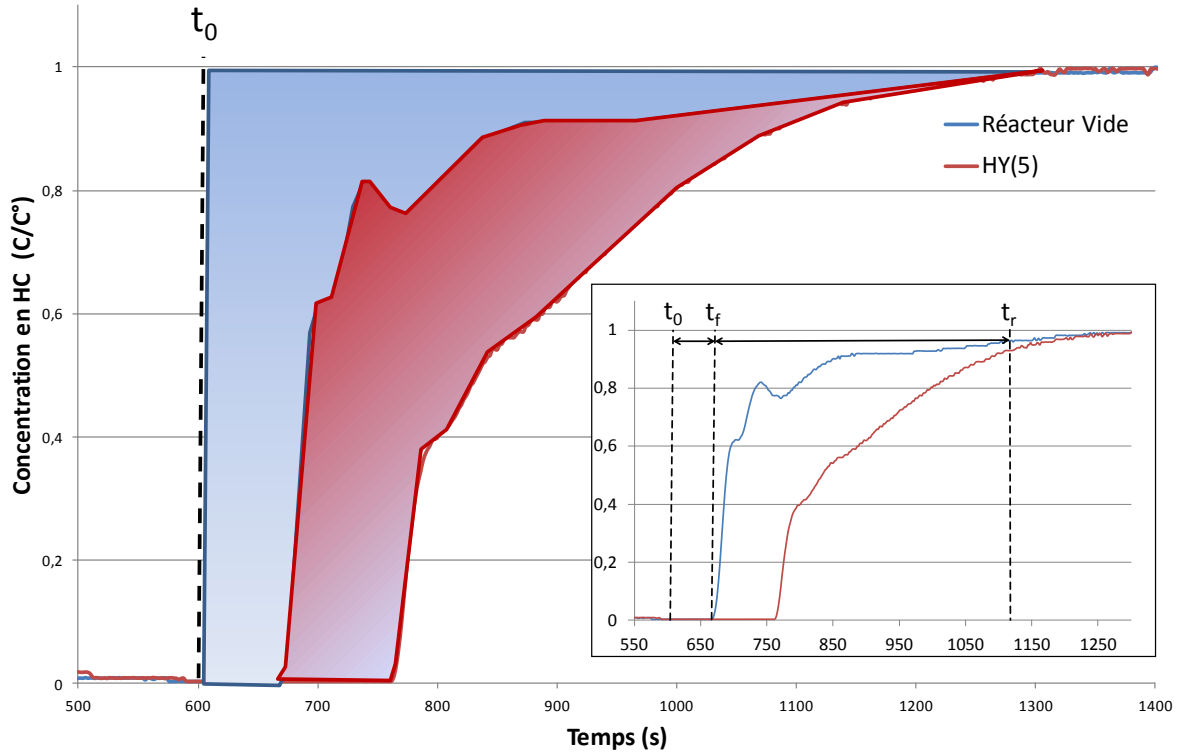


Figure 46: Mise en évidence du temps de transfert des gaz et du temps de réponse des analyseurs.

V.3.3. Correction des concentrations en HC mesurées

Lors de l'étalonnage de la baie d'analyses, une dérive est observée entre la valeur injectée et la valeur mesurée que ce soit via le réacteur ou le by-pass. Cet écart est dû au fait que l'étalonnage du FID est réalisé avec deux points, un au minimum et un autre au maximum de la gamme d'analyse. Ainsi l'écart sera maximal à environ 50% de la pleine échelle.

Une correction est donc appliquée sur l'ensemble des valeurs de HC mesurées afin de rétablir les concentrations réellement détectées suivant l'équation (11) :

$$HC_{\text{corrigé}} = \frac{HC_{\text{mesuré}} + 0.8185}{0.8583} \quad (11)$$

Avec :

- $HC_{corrigé}$: la fraction molaire d'HC réellement mesurée (ppm)
- $HC_{mesuré}$: la fraction molaire d'HC lue sur l'analyseur (ppm)

Dans certains cas il est nécessaire d'effectuer une correction supplémentaire. A saturation du matériau, lors de la phase d'adsorption, la concentration en HC mesurée est légèrement inférieure (entre 50 et 100 ppm) de celle mesurée lors du passage du mélange dans le by-pass. De ce fait, une correction additionnelle est effectuée lorsque les gaz passent par le réacteur. L'intérêt de corriger les signaux de HC ou NO_x obtenus est de ramener les valeurs obtenues en fin d'adsorption, lorsqu'elles sont maximales et ne varient plus dans le temps, à celles enregistrées lors du passage des gaz dans le by-pass. Pour cela on réalise une homothétie de la courbe suivant la relation (12). Cette correction se base sur les valeurs mesurées via le by-pass, dans les mêmes conditions. A noter que les concentrations utilisées dans la relation (12) ont d'abord été corrigées avec la relation (11).

$$\left(X_{HCcorrigé}\right)_t = \frac{X_{HCBy-pass}}{X_{HCSaturation}} \times \left(X_{HCMesurés}\right)_t \quad (12)$$

Avec :

- $X_{HCcorrigé}$: Fraction molaire d'HC après correction (ppm)
- $X_{HCMesurés}$: Fraction molaire d'HC mesurée par l'analyseur durant la phase d'adsorption (ppm)
- $X_{HCBy-pass}$: Fraction molaire d'HC dans le mélange, mesurée via le by-pass, avant introduction dans le réacteur (ppm)
- $X_{HCSaturation}$: Fraction molaire d'HC mesurée une fois la saturation atteinte lors de la phase d'adsorption dans le réacteur (ppm)

Références

- [1] T.S. Mozer, F.B. Passos, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 13369-13378.
- [2] Hanbo Zou, Shengzhou Chen, Zili Liu, Weiming Lin, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9324-9333.
- [3] K. Bahranowski, R. Dula, M. Gasior, M. Łabanowska, A. Michalik, L.A. Vartikian, E.M. Serwicka, *Appl. Clay Sci.* 18 2001 93–101.
- [4] F. Diehl, J. Barbier Jr., D. Duprez, I. Guibard, G. Mabilon, *Appl. Catal. B* 95 (2010) 217–227.
- [5] P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde, *J. Catal.* 196 (2000) 293–301.
- [6] Z. Hlavathy, P. Tetenyi, *Appl. Surf. Sci.* 152 1999 19–24.
- [7] J. Datka, E. Kukulska-Zajac, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17760-17766.
- [8] P. Mignon, P. Geerlings, R. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24947-24954.
- [9] R.G. Herman, J.B. Bulko, *Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites* 7 (1980) 177-186.
- [10] G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931.
- [11] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, *Micropor. Mater.* 3 (1994) 133-14.
- [12] P. Le Cloirec (2003) *Adsorption en traitement de l'air*, *Techniques de l'ingénieur*.
- [13] Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 679-686.

ADSORPTION/DÉSORPTION D'UN MÉLANGE MODÈLE D'HC SUR LA ZÉOLITHE HY: EFFETS DU RAPPORT Si/Al ET DE LA PRESENCE D'INHIBITEURS

Introduction

Nous avons vu dans la partie bibliographique que la plupart des travaux consacrés à l'adsorption des HC ne traitaient pas de l'adsorption de mélanges. Ceci est dû d'une part à l'existence de verrous expérimentaux (notamment liés à la quantification) et d'autre part à des verrous théoriques (compréhension des expériences d'adsorption multi-constituants).

Ainsi, peu de travaux traitent de l'adsorption d'un mélange binaire d'hydrocarbures pour des applications "cold-start", comme ceux de Sakuth *et al.* [1] (toluène et propanol sur la zéolithe Y de différents rapports Si/Al), Wessom et Snurr [2] (toluène et propane sur la CsMOR) ou Kaliaguine *et coll.* [3,4] (toluène et éthène sur les matériaux ZSM-12 et SAPO). Ainsi, une étude plus détaillée est nécessaire afin de mieux comprendre quels paramètres structuraux et chimiques affectent l'adsorption d'un mélange d'hydrocarbures en condition sèche et humide.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'adsorption d'un mélange ternaire modèle composé de propène (C₃), toluène (C₇) et décane (C₁₀) en absence et en présence d'eau sur des zéolithes HY (structure FAU) avec des rapports Si/Al croissants. Ainsi, nous étudierons d'abord la caractérisation structurale et les propriétés chimiques des zéolithes par DRX, ATR/FTIR et par infrarouge de la pyridine adsorbée. Dans un second temps, nous aborderons les propriétés d'adsorption/désorption de chaque hydrocarbure seul ou en mélange binaire/ternaire en utilisant des courbes de percée et les désorptions en température programmée. Dans un dernier temps, afin de se rapprocher au maximum des conditions réelles rencontrées dans les échappements Diesel, nous étudierons l'adsorption/désorption des hydrocarbures en présence d'autres inhibiteurs (NO, CO) ainsi que des conditions "cold-start" (montée rapide en température sous mélange complexe HC + inhibiteurs).

I. Caractérisation des zéolithes commerciales

I.1. *Caractérisation texturale et structurale*

I.1.1. Porosimétrie à l'azote

Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77K sont toutes de type I (selon la classification IUPAC) caractéristique des structures microporeuses. Le Tableau 14 rassemble les résultats de porosimétrie obtenus sur les zéolithes HY pour des rapports Si/Al croissants.

Zéolithe	Fournisseur	Si/Al	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
HY-5	Zeolyst	5.1	756	61	0.256
HY-15		15	835	30	0.310
HY-30		30	660	153	0.239
HY-80		80	877	169	0.320
HY-100	Degussa	100	735	36	0.271

Tableau 14: Caractéristiques des zéolithes étudiées.

Dans notre cas, les surfaces spécifiques (S_{BET}) ne suivent pas un ordre spécifique puisque les zéolithes HY-15 et HY-80 ont les surfaces les plus importantes (supérieures à 800 m²/g). La surface spécifique la plus faible (660 m²/g) a été obtenue pour la zéolithe HY-30, mais cet échantillon présente également la cristallinité la plus faible (13%, cf. partie DRX). Même si les différents échantillons présentent tous la structure faujasite attendue, les différences dans les surfaces spécifiques peuvent être dues aux traitements post-synthèse de désalumination ainsi qu'à leurs origines diverses. Cette observation est confirmée avec les volumes microporeux, où les valeurs les plus importantes sont également observées par les zéolithes HY-15 et HY-80.

Les zéolithes HY-30 et HY-80 présentent des surfaces externes plus élevées que les autres (Tableau 14), certainement en raison de l'existence de particules (cristallites) plus petites.

1.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin de vérifier la structure des zéolithes HY et leurs caractéristiques cristallographiques, des analyses en DRX ont été effectuées pour l'ensemble des rapports Si/Al. Ainsi, la Figure 47 représente les diffractogrammes des différents échantillons enregistrés à température ambiante après calcination à 500°C sous air.

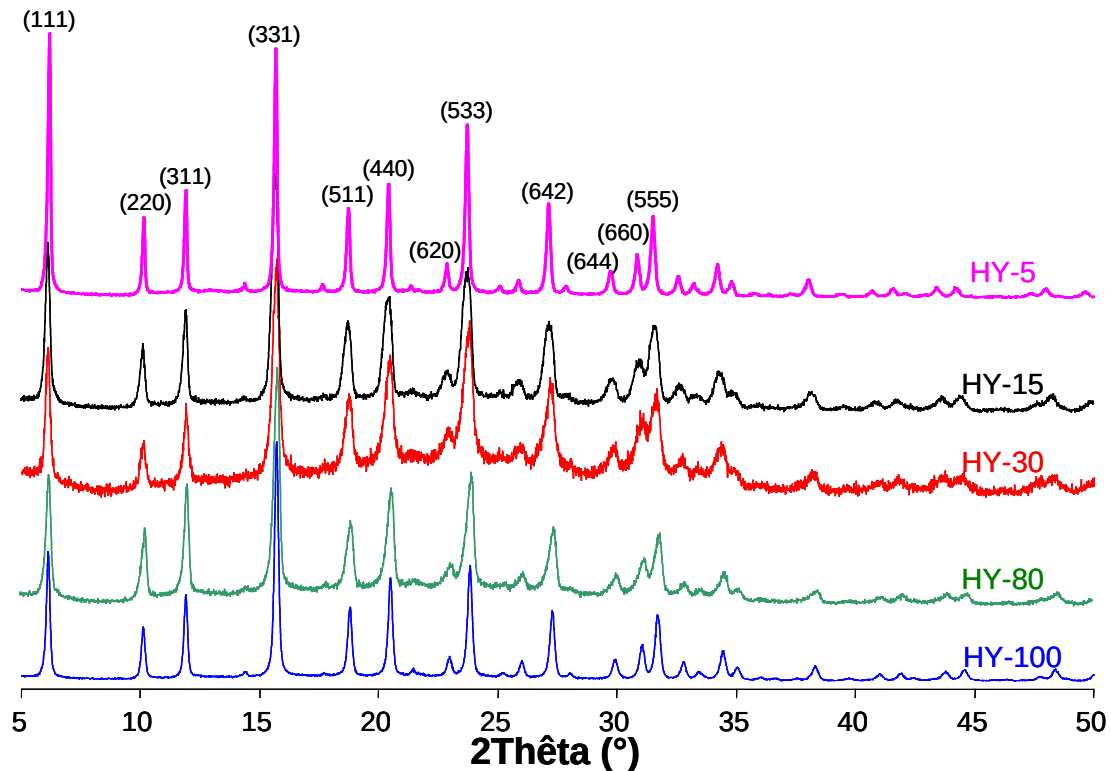


Figure 47: Spectres de diffraction des rayons X sur les zéolithes HY collectés entre 5 et 50°C (2θ) avec un incrément de 0.01° et un temps de comptage de 0.1s.

Les diffractogrammes des différents échantillons (Figure 47) sont proches de ceux retrouvés dans la bibliographie pour les zéolithes HY [5]. Flanigen *et al.* [6] ont noté que l'augmentation du rapport Si/Al entraîne la diminution du paramètre de maille (a_0), en raison d'une distance interatomique plus longue pour Al-O (1.73 Å) par rapport à Si-O (1.62 Å). Comme cela est attendu, le paramètre de maille décroît suivant l'ordre HY-5 > HY-15 > HY-30. Néanmoins, pour nos échantillons, à partir du rapport Si/Al = 30, une augmentation du paramètre de maille est observée pour les zéolithes HY-80 et HY-100 (Tableau 14). Ceci pourrait être dû d'une part à la présence en très faible quantité de cations compensateurs de charges différents du proton (ex: Na^+ , Mg^{2+}), modifiant ainsi la valeur du paramètre de maille.

Zéolithe	HY-5	HY-15	HY-30	HY-80	HY-100
a_0 (Å)	24.4473	24.1436	24.1129	24.1417	24.1896
Cristallinité (%) ^a	100	27	13	25	54

Tableau 15: Propriétés cristallographiques de la zéolithe HY pour différents rapports Si/Al.

^a 100% de cristallinité correspond à l'échantillon HY-5.

De plus, Breck et Flanigen ont développé une corrélation permettant de lier le paramètre de maille à la concentration d'atomes d'Al compris dans une maille, donc au rapport Si/Al de structure [7]. Cette formule reste néanmoins applicable uniquement aux faibles rapports Si/Al. Ainsi, pour la zéolithe HY-5 le calcul a permis d'établir un rapport Si/Al de structure d'environ 5,5. Cette valeur est ainsi en accord avec la valeur annoncée par le fournisseur (Zeolyst). Enfin, la cristallinité de chaque échantillon (en prenant la zéolithe HY-5 comme référence) est résumée dans le Tableau 15. La perte de la cristallinité peut être due à aux différents traitements de désalumination avec destruction de la charpente afin d'obtenir des rapports Si/Al plus élevés.

1.1.3. Spectroscopie Infrarouge en mode ATR

Les spectres infrarouges (ATR) dans la zone correspondant aux vibrations de réseau (1400-400 cm^{-1}) sont représentés sur la Figure 48 en fonction du rapport Si/Al. Les différents échantillons ont uniquement subi une calcination sous air à 500°C pendant 4 heures avant analyse.

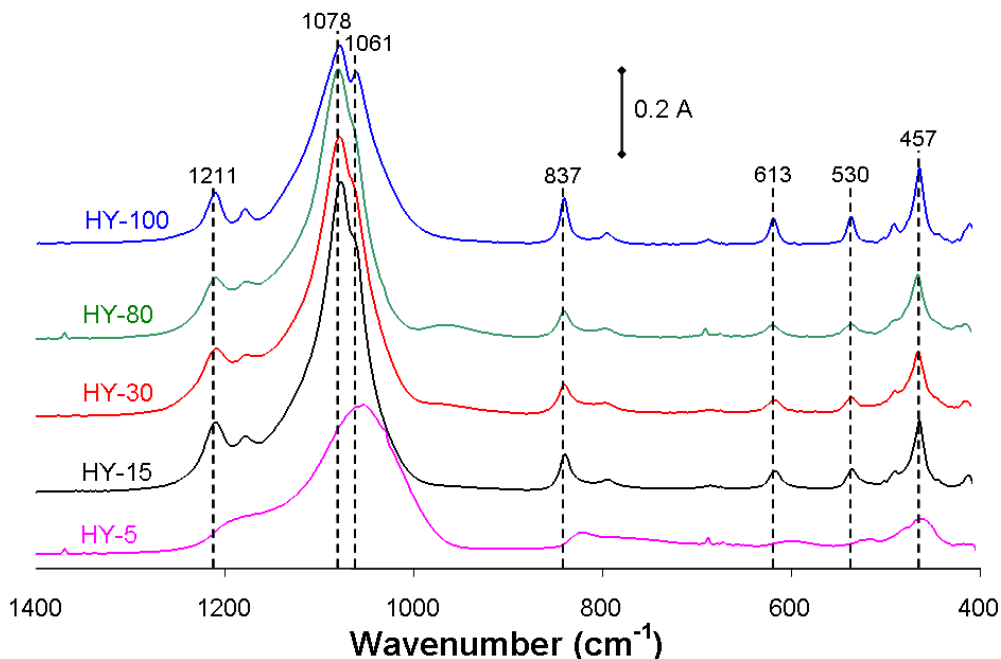


Figure 48: Spectres IR des vibrations de réseau de la zéolithe HY en mode ATR.

Afin de comparer avec les spectres IR de la bibliographie, une correction ATR a été appliquée (indice de réfraction 1,497). Le nombre de mode de vibrations actifs en infrarouge dépend du nombre d'atomes composant la molécule. Dans le cas de la structure faujasite, 192 atomes tétraédriques (T), Si ou Al, et 384 atomes d'oxygène composent une maille (ou "unit cell"). Néanmoins, la majorité des positions atomiques et des longueurs de liaison et angles étant très proches, la plupart des modes de vibration sont superposés.

Globalement, l'évolution des spectres IR/ATR est du même ordre que les diffractogrammes de DRX avec une nette différence entre la zéolithe HY-5 et les autres. Ainsi tous les spectres présentent des bandes d'absorption à 1211, 837, 613, 530 et 457 cm^{-1} ou à des fréquences très proches (HY-5). La bande la plus intense entre 1050 et 1100 cm^{-1} est sensible à la structure et au rapport Si/Al. Cette bande est due à l'élongation antisymétrique Si-O-Al de la liaison T-O [8]. Dans notre cas, on peut remarquer que l'augmentation du rapport Si/Al induit la séparation de bandes initialement larges en 2 bandes distinctes (élongation antisymétrique T-O-T). Certains auteurs ont observé le même phénomène sur d'autres structures comme la zéolithe ZSM-5 [9]. Ils expliquent cette dissociation en deux bandes distinctes par une ségrégation des atomes d'Al, au sein des cristallites pouvant conduire à : (i) des cristallites de type pseudo-silicalite (Si/Al élevé) ; (ii) des particules à plus haute teneur en Al (Si/Al plus faible).

La seconde bande la plus intense à 457 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation T-O [8]. Les modes d'élongation symétriques impliquant des mouvements principalement liés à des atomes T sont attribués à la bande à 837 cm^{-1} . Les fréquences des liaisons T-O de la surface externe sont sensibles à la topologie de la zéolithe et sont principalement observées dans la région entre 530 et 613 cm^{-1} .

1.2. Caractérisation des sites acides par spectroscopie de la pyridine adsorbée

Les propriétés de surface des zéolithes sont un paramètre clé impliqué dans l'adsorption des hydrocarbures. Ainsi, les propriétés acides, liées à l'existence de certains groupes hydroxyles (OH) ont été étudiées par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge.

1.2.1. Etude de la région des hydroxyles après activation

La Figure 49 représente les spectres IR de la région d'élongation des groupes OH pour les différentes zéolithes HY avec différents rapports Si/Al après activation à 450°C sous vide pendant toute une nuit.

Les différents spectres IR sont concordants avec ceux rencontrés dans la bibliographie, présentant différents types de groupes OH à 3629 et 3566 cm^{-1} . La bande à 3629 cm^{-1} est caractéristique des groupes hydroxyles localisés dans les larges cavités (ou supercages) et est notée groupe OH haute fréquence (HF). La bande à basse fréquence (LF) observée à 3566 cm^{-1} est associée aux groupes hydroxyles localisés dans les prismes hexagonaux et dans les cages sodalites [10].

De plus, la zéolithe HY-5 présente une bande large centrée vers 3600 cm^{-1} . L'origine de cette bande supplémentaire n'est pas encore totalement claire. Il est proposé dans la bibliographie que cette bande résulte d'un déplacement en fréquence des groupes (HF)OH en raison de la proximité des cations Al localisés dans les cages sodalites [11,12]. Une autre origine possible résulterait de la présence d'eau résiduelle adsorbée après le prétraitement à 450°C et qui pourrait induire une bande large vers 3600 cm^{-1} (liaison hydrogène).

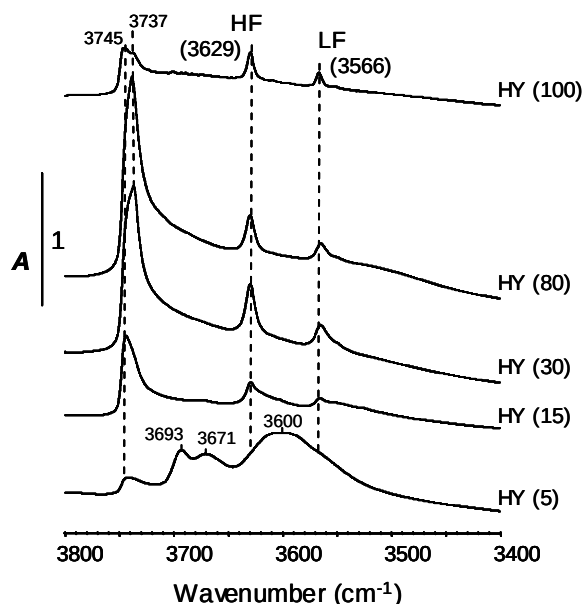


Figure 49: Spectres IR de la région des hydroxyles des différentes zéolithes HY après activation sous un flux d'azote à 450°C et évacué sous vide dynamique à température ambiante.

La zéolithe HY-5 présente également d'autres bandes additionnelles observées à 3671 et 3693 cm^{-1} . Ces espèces sont attribuées au groupe Al-OH des débris aluminiques extra-

réseau. Finalement, tous les spectres IR présentent une bande intense vers 3745-3737 cm^{-1} caractéristique des groupes silanols (Si-OH) de surface [2,13].

1.2.2. Etude des spectres IR de la pyridine adsorbée

Les sites acides des zéolithes HY ont ensuite été examinés par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée, qui est, avec l'ammoniac, une des sondes basiques les plus utilisées pour caractériser l'acidité de surface [14]. Au cours de cette thèse, la pyridine a été préférée à l'ammoniac car la pyridine diffuse de manière similaire aux différents hydrocarbures étudiés à travers les larges fenêtres délimitant les supercages. En revanche, la petite taille de l'ammoniac l'autorise à accéder aux cages sodalites, non accessibles aux HC.

	ν_{8a} $\nu(\text{CC})$	ν_{8b} $\nu(\text{CC})$	ν_{19a} $\nu(\text{CN})$	ν_{19b} $\nu(\text{CN})$
Phase gazeuse	1584	1580	1483	1440
Liaison H	1595	1580	1490	1445
Lewis (PyL)	1630-1600	1580 (tf)	1490 (tf)	1450
Brönsted (PyH⁺)	1640	1610	1490 (tf)	1545

Tableau 16: Fréquences caractéristiques obtenues lors de l'adsorption de pyridine sur un solide acide. IR. tf: intensité très faible.

En raison du doublet non-liant de l'azote, la pyridine peut interagir avec les centres acides de manière spécifique pour former (i) des espèces coordinnées aux sites acides de Lewis ou LAS (PyL) et (ii) des ions pyridinium sur les sites protonés (PyH⁺). Dans les zéolithes, les sites acides de Brönsted (BAS) correspondent aux groupes pontés Si-OH-Al et leur quantité et force relative dépendent du rapport Si/Al. Les traitements thermiques et les procédures de désalumination utilisés pour la synthèse des différentes zéolithes HY peuvent extraire partiellement l'aluminium de la structure cristalline. Il est admis que les atomes d'aluminium retirés de la structure restent néanmoins dans les cavités (appelé aluminium extra-réseau ou EFAL) sous forme de nanoparticules qui induisent une forte acidité de Lewis et qui peuvent être quantifiés par adsorption de pyridine.

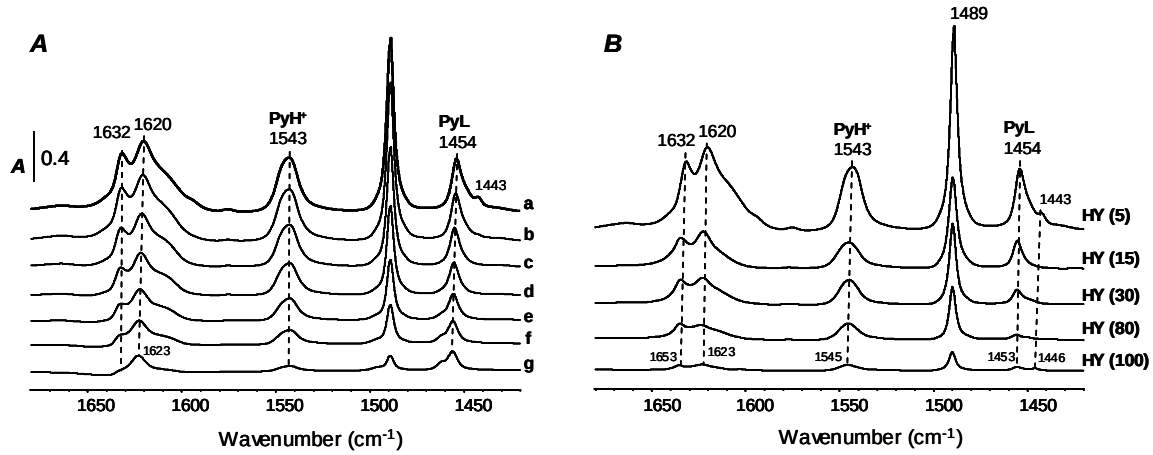


Figure 50: Spectres IR de la pyridine adsorbée. (A): Pyridine évacuée sur la zéolithe HY-5 à 150(a), 200(b), 250(c), 300(d), 350(e), 400(f), 450(g)°C; (B): Pyridine évacuée à 150°C pour les différentes zéolithes HY.

Ainsi, la pyridine a été adsorbée (200 Pa à l'équilibre) à température ambiante puis désorbée jusqu'à 450°C. Les spectres IR de la pyridine évacuée à différentes température sur la zéolithe HY-5 sont présentés sur la Figure 50-A, et une comparaison des différentes zéolithes est disponible sur la Figure 50-B.

L'attribution des différentes bandes est résumée dans le Tableau 16. De plus, une faible bande est observée à 1443 cm^{-1} et disparaît à 200-250°C (Figure 50-A). Cette bande a également été observée dans la bibliographie sur des zéolithes échangées au sodium et serait attribuée à l'espèce PyL coordonnée avec Na^+ [15]. Cette bande est commune à tous les échantillons étudiés (Figure 50-B).

1.2.3. Quantification de l'acidité

Afin de comparer l'acidité des différentes zéolithes HY, la concentration des sites acides a été obtenue en utilisant l'évolution du mode d'absorption ν_{19b} , qui permet à la fois la quantification des sites de Lewis et de Brønsted. La quantification a été obtenue à partir des aires des bandes d'absorption en utilisant leur coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{\text{PyL}} = 1.5 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$; $\epsilon_{\text{PyH}^+} = 1.8 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$ [16]).

Zéolithe	Acidité ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
	Lewis	Brønsted	Totale
HY-5	137	172	309
HY-15	43	71	114
HY-30	27	76	103
HY-80	7	49	56
HY-100	8	16	24

Tableau 17: Quantification de l'acidité totale, de Lewis et de Brønsted par adsorption de la pyridine suivie par spectroscopie IR (évacuation à 150°C).

Les résultats de la quantification du nombre de sites acides (Tableau 17) montrent que:

- Plus le rapport Si/Al est faible, plus élevée est la concentration totale de sites acides (site de Lewis et Brønsted ensemble)
- Une acidité de Brønsted augmentant avec la teneur en aluminium pour atteindre un plateau aux valeurs intermédiaires du rapport Si/Al (Si/Al = 15 et 30). Une forte augmentation de l'acidité de Brønsted est visible pour la zéolithe HY-5.
- Une acidité de Lewis augmentant avec la teneur en aluminium, indiquant la présence d'Al extra-réseau (EFAL), peu importe la zéolithe. La concentration des sites acides de Lewis est nettement plus élevée pour la zéolithe HY-5, confirmant une quantité importante de débris aluminiques extra-réseau aux faibles rapports Si/Al.

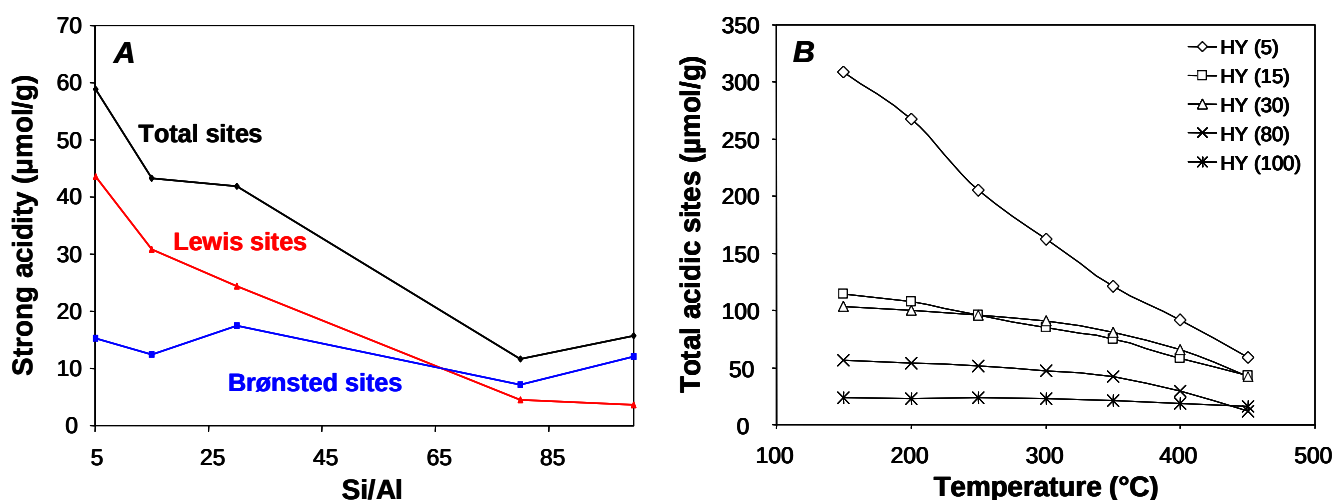


Figure 51: Distribution des sites acides déterminée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie IR. (A): titration des sites acides les plus forts (pyridine évacuée à 450°C) en fonction du rapport Si/Al; (B): évolution de l'acidité totale en fonction de la température d'évacuation de la pyridine.

La Figure 51-A permet de comparer la force relative des sites acides pour les différentes zéolithes étudiées. Les sites acides forts ont été déterminés à partir des spectres IR de la pyridine évacuée à 450°C. Il apparaît que la concentration des sites acides forts de Brønsted est relativement constante en fonction du rapport Si/Al. A l'inverse, la concentration des sites acides de Lewis forts décroît avec le rapport Si/Al.

L'évolution de la quantité totale de sites acides en fonction de la température d'évacuation de la pyridine est représentée sur la Figure 51-B. Une chute de la quantité des

sites acides est principalement à noter pour les faibles rapports Si/Al. Les zéolithes avec un haut rapport Si/Al ($\text{Si/Al} \geq 30$) présentent une distribution homogène des sites acides.

II. Effet du type de mélange sur le comportement d'adsorption/désorption des HC– cas de la zéolithe HY-100

II.1. Interprétation des courbes de percée relatives aux HC seuls et en mélange

Dans cette partie, nous allons d'abord apporter un aperçu de la nature compétitive de l'adsorption entre les différents hydrocarbures étudiés (propène, toluène et décane) ainsi que de leurs caractéristiques diffusionnelles en comparant la forme des courbes de percée en mono et multi-constituants.

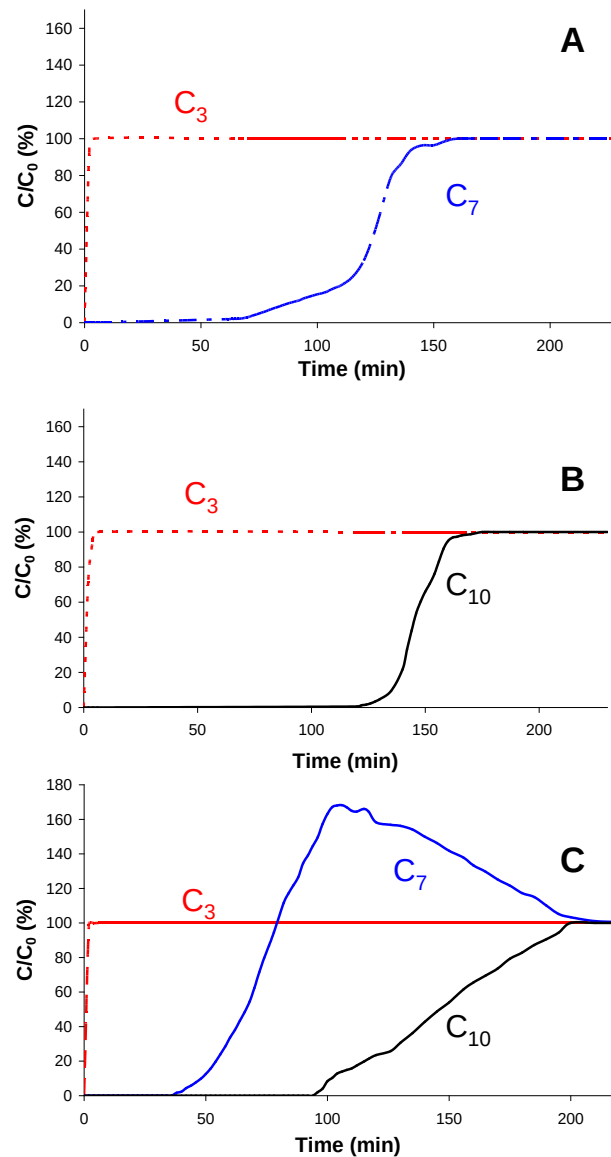


Figure 52: Courbes de percées pour la zéolithe HY-100. A) Mélange binaire $C_3 + C_7$. B) Mélange binaire $C_3 + C_{10}$. C) Mélange ternaire $C_3 + C_7 + C_{10}$. Conditions: $T = 35^\circ\text{C}$, débit total = 150 mL/min, $m = 200$ mg.

Ainsi, les courbes de percée obtenues sur la zéolithe HY-100 sont présentées sur la Figure 52 pour les mélanges binaires ($C_3 + C_7$ (A), $C_3 + C_{10}$ (B)) et ternaire ($C_3 + C_7 + C_{10}$ (C)). Des concentrations et un débit total similaires ont été utilisés dans chaque cas afin de s'assurer d'une comparaison directe des différentes données.

Pour une question de brièveté, les courbes de percée obtenues en mono constituant (pour un hydrocarbure spécifique) ne sont pas représentées car elles sont quasi-identiques à celles correspondant aux mélanges binaires (pour le toluène et le décane). Pour la même raison, le comportement d'adsorption du mélange binaire $C_7 + C_{10}$ est proche de celui de mélange ternaire (Figure 52-C) et n'est pas présenté ici. La reproductibilité des données expérimentales a été vérifiée en répétant trois fois certaines expériences et l'écart relatif a toujours été inférieur à 10%. Les données quantitatives ont été calculées à partir des courbes de percée et sont comparées dans le Tableau 18 pour les différentes conditions d'adsorption.

Mélange	HC	Q_{sat} (mg/g _{ads})	$\Phi=Q_d/Q_a$ (%)	$t_{5\%}$ (min)	t_f (min)	$t_f-t_{5\%}$ (min)
binaire	C_3	0.8	0	0	2	2
	C_7	290	0	60	160	71
binaire	C_3	1.6	0	0	2	2
	C_{10}	171	0	120	170	30
ternaire	C_3	0.5	0	0	2	2
	C_7	26	75	40	70	36
	C_{10}	172	0	95	200	97

Tableau 18: Capacité d'adsorption à saturation (Q_{sat}), rapport de la quantité désorbée sur la quantité adsorbée (Φ) et $t_{95\%}-t_{5\%}$ en fonction de la composition du gaz sur la zéolithe HY-100.

Quel que soit la composition du mélange, le propène présente une pente extrêmement abrupte avec un temps de saturation t_f proche de zéro, ce qui signifie que cet hydrocarbure pénètre et diffuse à l'intérieur du système poreux de la zéolithe en étant peu, voire pas adsorbé. Comme il a été indiqué précédemment, les courbes de percée pour le C_7 (toluène) ou le C_{10} (décane) sont les mêmes avec ou sans C_3 (propène) (Figure 52-A et Figure 52-B). Ainsi, cela signifie que les adsorptions du décane et du toluène n'interfèrent globalement pas avec celle du propène sur la zéolithe HY-100.

Dans nos conditions, le toluène commence à être détecté dans la phase gazeuse à $t = 65$ min en présence (ou absence) du propène et en absence du décane (Figure 52-A). Ensuite,

la concentration de toluène augmente graduellement pour atteindre un plateau indiquant la saturation de l'adsorbant, à $t_f = 160$ min. D'un autre côté, l'adsorption du décane en absence de toluène suit un comportement similaire. Le décane perce plus tard (à $t = 120$ min) que le toluène (Figure 52-B) mais sature la zéolithe à un temps similaire $t_f = 170$ min.

Concernant le mélange ternaire $C_3 + C_7 + C_{10}$ (Figure 52-C), il peut être observé que:

- Le toluène ($t_{0\%} = 40$ min) et le décane ($t_{0\%} = 95$ min) percent plus tôt qu'en mélange binaire avec le propène ou de manière isolée (Figure 52-B et Figure 52-C).
- Le toluène adsorbé est déplacé par les molécules de décane arrivant sur les mêmes sites, comme cela est révélé à la fois par l'excès de toluène observé dans la phase gaz entre $t = 70$ min et $t = 200$ min et par la forme inhabituelle du profil du décane observé pendant la percée (Figure 52-C).

Pour une interprétation détaillée de la compétition d'adsorption, il est nécessaire de prendre en considération à la fois:

- Le positionnement (la nature du site d'adsorption préférentiel) de chaque hydrocarbure dans la zéolithe HY.
- Les aspects liés à leur diffusion dans la structure zéolithique.

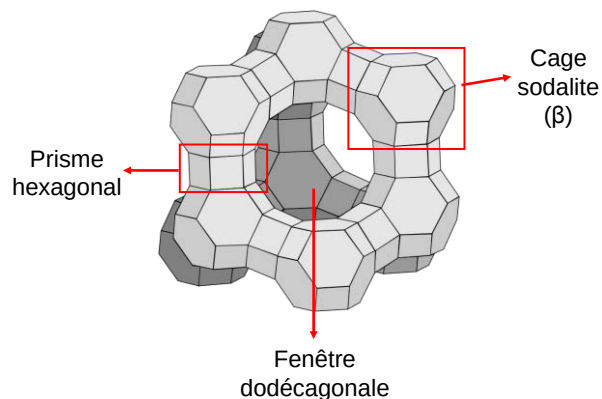


Figure 53: Représentation schématique de la zéolithe HY (structure faujasite).

Pour rappel, la Figure 53 schématise la zéolithe Y (structure faujasite). Le réseau de la faujasite est composé par des cages sodalites (cages β) d'un diamètre de 0,66 nm, qui sont connectées entre elles par un prisme hexagonal dont la fenêtre est de 0,23 nm. Des fenêtres similaires lient les cages sodalites aux supercages (ou cages α) d'un diamètre moyen de 1,24

nm. Enfin les supercages sont liées entre elles par des fenêtres de 0,74 nm de diamètre, formant le réseau poreux accessible. Les molécules plus grosses que l'eau ou l'ammoniac n'ont accès uniquement qu'aux supercages et ne peuvent pas passer à l'intérieur des espaces libres menant aux cages sodalites. Ainsi, les hydrocarbures ne pourront diffuser que dans un réseau tridimensionnel confiné constitué des supercages interconnectées.

Néanmoins, une faible proportion de molécules peut également s'adsorber sur la surface externe des cristallites ou dans l'espace libre existant entre eux, comme déduit également des caractéristiques poreuses présentées dans le Tableau 14.

II.1.1. Adsorption du propène

En considérant d'abord le positionnement préférentiel de chaque hydrocarbure, les configurations les plus favorables pour l'adsorption des alcanes, alcènes et aromatiques ont déjà été décrites dans la bibliographie [17]. Ainsi, la structure d'adsorption la plus stable pour les petites molécules d'alcène (comme le propène) serait un complexe de type π -BAS entre la double liaison C=C et les groupes SiOHAl (site acide de Brönsted) [17]. Cependant, d'autres complexes moins favorables de type alkyle-BAS, π -paroi, π -SiOH ont également été reportés.

Dans notre étude, les données quantitatives obtenues à partir des courbes de percée indiquent que les quantités adsorbées de propène à l'équilibre sur la zéolithe HY-100 pour les mélanges binaires (C_3+C_7 , C_3+C_{10}) ou ternaire ($C_3+C_7+C_{10}$) sont très faibles (19, 38 et 12 $\mu\text{mol/g}$, respectivement, calcul effectué à partir des données du Tableau 18). Ces valeurs sont concordantes avec la faible quantité de sites acides de Brönsted forts (environ 15 $\mu\text{mol/g}$) calculée par IR de la pyridine adsorbée (cf. partie I.2). Pour la zéolithe HY, le propène diffuse très facilement à travers les larges fenêtres des supercages et ne subit pas de contrainte stérique l'empêchant d'être adsorbé sur les sites acides de Brönsted.

En présence de toluène, la quantité de propène adsorbé est légèrement diminuée, ceci étant probablement dû à des effets de compétition (Tableau 18). En considérant une densité de 1.272 g/cm^3 et un volume de maille de 15100 $\text{\AA}^3$ pour la zéolithe HY déshydratée, la quantité calculée de supercages (SC) est de 4.168×10^{20} SC/g (puisque'il y a 8 SC par maille). En assumant que tous les sites acides sont localisés dans la porosité interne, ceci induit qu'il y a seulement un site acide de Brönsted fort pour 46 supercages dans la zéolithe HY-100. Ceci explique pourquoi le propène n'est pas réellement adsorbé dans les zéolithes HY avec un rapport Si/Al élevé.

II.1.2. Adsorption du toluène

Concernant l'adsorption du toluène, il a été reporté que pour la zéolithe Y, les coefficients de diffusion sont sensiblement égaux pour les processus d'adsorption et de désorption [18]. Le diamètre des pores de la zéolithe Y était suffisamment large, comparé au diamètre moléculaire, pour négliger la résistance au transfert de masse dans les bouches de pore. Le mode d'adsorption privilégié pour les aromatiques substitués consiste en une interaction π entre le cycle aromatique et les sites acides de Lewis d'une part, et la stabilisation du groupe méthyle avec les atomes d'oxygène de la structure chargés négativement d'autre part [19]. Pour les échantillons HY, l'infrarouge de la pyridine adsorbée a révélé la formation de LAS due aux procédures de désalumination utilisées pour leur synthèse. Les interactions avec les sites Al^{3+} de la zéolithe HY sont probablement plus fortes que les autres types de mode d'adsorption (avec les BAS ou à travers les interactions dispersives avec les parois), mais les quantités de ces sites sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à la quantité de toluène adsorbée. Ainsi, les faibles interactions avec la paroi prédominent pour la zéolithe HY-100, qui a une surface interne homogène due à la très faible concentration en Al. Dans le mélange binaire C_3+C_7 , la quantité adsorbée de 0.290 g/g à l'équilibre (Tableau 18) correspond à 4.5 molécules de toluène par SC. Cette valeur corrobore remarquablement bien les données obtenues par Daems *et al.* [20] sur l'adsorption du toluène en phase liquide sur la zéolithe NaY à température ambiante (4.2 toluène/SC). De leur étude, ils en ont déduit que le toluène a un comportement d'adsorption plutôt similaire au benzène et au p-xylène et remplit presque complètement l'espace microporeux. Dans la zéolithe HY, le volume poreux accessible qui peut être calculé de manière théorique (avec une fraction de vide de 0.522) est respectivement 0.410 mL/g et 0.348 mL/g avec et sans les cages sodalites [21]. En prenant une densité du toluène en phase liquide de 0.867 g/mL à 20°C, la capacité maximale d'adsorption serait de 0.301 g/g. En négligeant l'adsorption sur la surface externe, une compacité ("packing ratio") d'environ 96% peut être calculé pour le toluène en mélange binaire avec le propène (mais également dans le cas où le toluène est seul présent). Ceci signifie que les molécules de toluène occupent efficacement les espaces confinés dans les supercages quand il est adsorbé seul ou en mélange avec le propène.

II.1.3. Adsorption du décane

En comparaison avec le toluène, la diffusion intracristalline des n-alcanes C_6 - C_8 dans les zéolithes de type Y a été reportée pour être plus difficile [18]. En entrant dans les bouches de pore, les paraffines adopteraient une configuration linéaire en opposition avec une configuration courbe en phase gazeuse, qui implique une augmentation de la résistance au transfert de masse [18]. Les n-alcanes interagissent avec la structure zéolithique à travers les interactions non spécifiques de Van Der Walls et un incrément de la chaleur d'adsorption par groupe méthyle supplémentaire a été reporté, variant entre 8 et 13 kJ/mol en fonction de la taille des pores [22]. Dans le mélange binaire C_3+C_{10} , la quantité de décane adsorbé (0,171 g/g à l'équilibre, Tableau 18) correspondrait à 1.74 molécules de décane par supercage, en admettant que tout le décane est adsorbé dans la surface interne, ce qui est probablement excessif. Néanmoins, cette valeur représente une compacité de seulement 67% rapporté à la densité du décane liquide à 20°C de 0.73 g/mL et au volume poreux théoriquement accessible.

Les différences entre les compacités du toluène et du décane adsorbés dans la structure faujasite peuvent être expliquées par certains aspects spécifiques relatifs à l'adsorption des alcanes de longueurs différentes dans les zéolithes. Même si une adsorption préférentielle des alcanes les plus longs par rapport aux plus courts a globalement lieu, une augmentation et une baisse périodique des coefficients de diffusion a été observée avec la longueur de l'alcane dans les zéolithes présentant des cages connectées via des fenêtres étroites [23]. Le coefficient de diffusion peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur quand la longueur de la chaîne carbonée approche la taille des cages dû à un effet appelé "commensurate freezing". Afin de s'adapter le mieux possible aux cages, les alcanes à longue chaîne carbonée tendent à adopter une configuration courbée. A cause de l'adsorption peu confortable de ce type de molécules, un coefficient de diffusion maximum est obtenu pour les chaînes carbonées les plus longues pouvant résider à l'intérieur d'une supercage. Une fois que la longueur de la chaîne excède les dimensions de la cage, les molécules ne peuvent plus être adsorbées sous une conformation courbée dans les cages mais adopteraient une configuration pseudo-linéaire à travers les fenêtres entre deux cages. A partir des simulations de dynamique moléculaire sur les structures FAU siliciques [24], il a été montré que la longueur du décane est proche de 12 Å, correspondant au diamètre des supercages. Ainsi, les groupes terminaux d'une molécule de la taille du décane peuvent interagir avec les fenêtres opposées d'une supercage. De plus, des études théoriques de densité de probabilité [24] ont montré que l'occupation maximale d'une

supercage est de 1 ou 2 molécules de décane, ce qui est globalement en accord avec nos résultats.

II.1.4. Mélange ternaire

L'interprétation des courbes de percée obtenues pour le mélange ternaire $C_3+C_7+C_{10}$ (Figure 52-C) est discutée maintenant. En raison des faibles quantités adsorbées, le propène ne va pas être considéré afin de simplifier la discussion. Le mélange ternaire est donc assimilé à un simple mélange binaire C_7+C_{10} . Pour les faibles charges en adsorbat sur la zéolithe HY-100 (correspondant aux premières 30-40 min sur la Figure 52-C), les molécules de toluène et de décane ne "ressentent" globalement pas la présence de l'autre et s'adsorbent indépendamment dans les cages. En raison d'un caractère homogène de la zéolithe HY-100, le toluène interagit seulement faiblement avec les parois des pores et diffuse rapidement à travers les fenêtres connectant les supercages, atteignant la majorité des sites d'adsorption en premier. En comparaison, le décane a une compacité plus faible dans la structure faujasite et développe des interactions plus fortes avec les surfaces hydrophobes (surface silicique). Ainsi, sa diffusion à travers la structure 3-D a lieu lentement comparé au toluène. La diffusion étant une séquence de sauts d'un site à un autre, un saut ne peut être réussi que si le site de destination est libre.

Quand la quantité de molécules la plus lente (décane) augmente, elles vont essentiellement bloquer les fenêtres des supercages, et le nombre de saut réussi du composé le plus rapide (toluène) va être déterminé par la vitesse à laquelle un site libre est créé par le composé le plus lent. Comme la charge de décane augmente sur la zéolithe HY-100, les molécules de toluène subissent plus de difficultés à trouver un site d'adsorption libre et il commence à être détecté en phase gazeuse ($t = 40$ min, Figure 52-C). Bien qu'il reste des sites libres résiduels pour le toluène, les molécules de toluène adsorbé commencent à être déplacées par le décane, du fait d'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption. Des études en mélange binaire 1-octène/n-octane sur zéolithes et "metal-organic framework" ont révélé que plusieurs profils de courbes de percée peuvent être obtenus. Ainsi, deux grands types de compétition ont lieu : la compétition thermodynamique et la compétition cinétique [25]. Alors que pour la compétition thermodynamique une désorption du composé le moins favorable est observée (avec un passage de la concentration au-dessus du C_0), aucune désorption n'a lieu pour la compétition cinétique. En revanche, un front de diffusion nettement plus important est observé en raison de la différence importante des coefficients de diffusion [25]. Le moment

où la concentration détectée de toluène dépasse le C_0 ($t = 70$ min) représente la capacité temporaire maximale d'adsorption du toluène en mélange ternaire. Comme la fraction adsorbée en décane ne cesse d'augmenter, les deux composés du mélange sont de plus en plus gênés par la présence de l'autre, limitant de plus en plus leur diffusion (compétition cinétique). Il est clairement visible sur la Figure 52-C, qu'entre $t = 95$ min et la fin de la phase d'adsorption, les profils des courbes de percée sont symétriques. En raison des effets de compétition, l'équilibre d'adsorption pour le décane est atteint nettement plus lentement en mélange ternaire qu'en mélange binaire alors que les capacités d'adsorption sont similaires (1.74 molécules de décane/SC). Il est intéressant de noter que seulement 9% des molécules de toluène adsorbé en mélange binaire C_3+C_7 restent adsorbées en présence de décane (Tableau 18). Les modes d'adsorptions de chaque hydrocarbure vont être discutés plus en détail dans la prochaine partie.

II.2. Interprétation des profils de TPD

Lorsque l'équilibre a été atteint lors des courbes de percée réalisées à 35°C, le mélange d'hydrocarbures a été remplacé par un gaz inerte (He) pour purger le système avant la désorption en température programmée (TPD). Pendant cette période (1 heure), plusieurs espèces d'hydrocarbures faiblement adsorbées (physisorbées) ont été éliminées dû à un déplacement de l'équilibre d'adsorption. Les résultats de TPD en rapport avec les courbes de percée présentées dans la partie précédente sont présentés sur la Figure 54 et le Tableau 19.

Mélange	C_3		C_7		C_{10}		C_2	Coke **	C_T		
	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*		Q_{des}^*	HC+coke **	%
C_3+C_7	0.018	100	0.724	23	-	-	0.033	6.2	5.19	74.5	23
C_3+C_{10}	0.019	50	-	-	0.659	55	0	0	6.65	94.4	55
$C_3+C_7+C_{10}$	0.019	105	0.041	24	0.761	64	0.019	3.0	7.99	115.9	63

Tableau 19: Quantités désorbées (Q_{des}) de chaque hydrocarbure, de coke et bilan carboné (C_T) des zéolithes échangées. (*) quantité en mmol/g; (**) quantité en mg/g; (%) pourcentage de la quantité désorbée par rapport à la quantité adsorbée.

Suite à cette période de dégazage, une désorption en température programmée (TPD) des HC encore adsorbés a été réalisée sous He entre 35 et 500°C ($v = 10$ °C/min). Afin de mieux interpréter les expériences de TPD, il convient de préciser que:

- Dans la plupart des cas, un noircissement des échantillons est observé en fin de TPD, ce qui témoigne de la formation de coke. Nous avons cherché par la suite

à quantifier ce coke en réalisant des analyses thermogravimétriques sous air sur les échantillons après test (cf. Tableau 19).

- D'autre part, certaines incertitudes subsistent sur les quantités de décane désorbées, en raison de l'existence de réactions de craquage pouvant mener à la production d'autres types d'alcane. Ces alcanes sont difficiles à distinguer du décane car les vibrations des groupes CH_2 et CH_3 sont superposables à celles du décane dans les spectres IR utilisés pour la quantification. En conséquence, les profils TPD du décane représentent à la fois le décane et la contribution d'autres types d'alcane provenant de réactions secondaires.

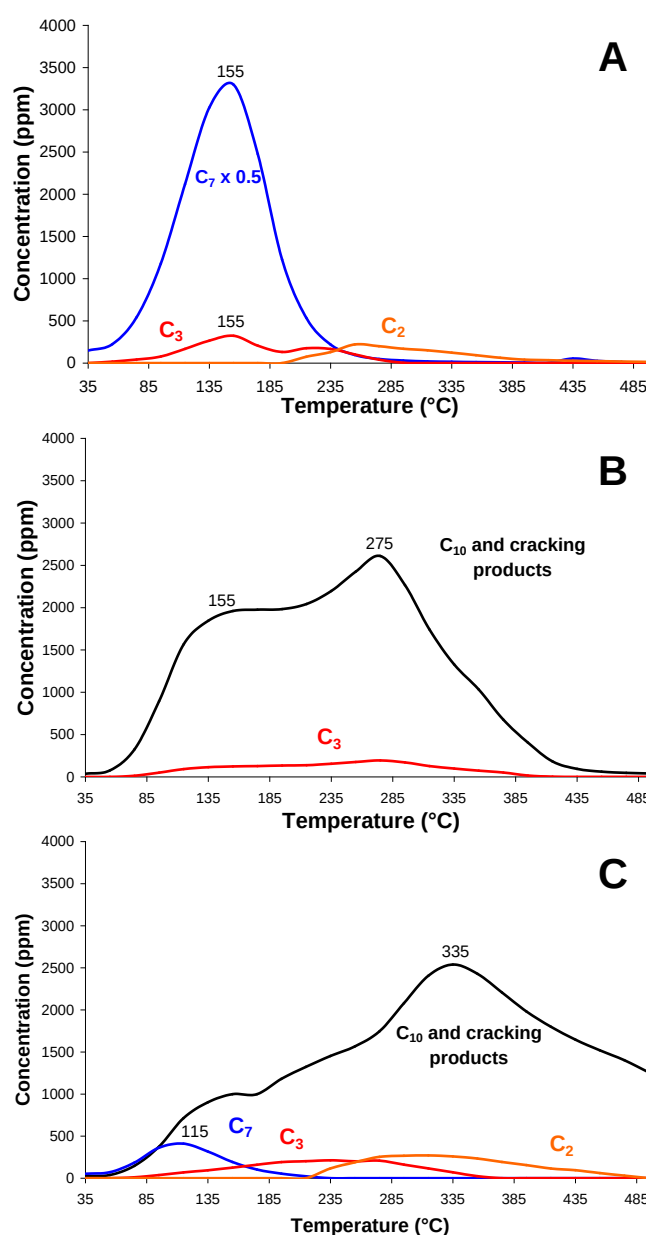


Figure 54 : Profils TPD pour la zéolithe HY-100. A) Mélange binaire C_3+C_7 . B) Mélange binaire C_3+C_{10} . C) Mélange ternaire $\text{C}_3+\text{C}_7+\text{C}_{10}$. Conditions: $m=200\text{ mg}$, He à 60 mL/min , vitesse de rampe de 10°C/min .

II.2.1. Désorption du propène

Quel que soit le type de mélange binaire ou ternaire utilisé, du propène est détecté sur un large domaine de températures. Pour la zéolithe HY-100, les quantités de propène désorbées sont très en deçà de celles des autres hydrocarbures, comme attendu.

La largeur de la fenêtre d'émission du propène s'explique par:

- La désorption du propène chimisorbé sur les sites acides de Brönsted de forces différentes.
- Sa formation comme coproduit des réactions de craquage ou d'oligomérisation subies par les autres hydrocarbures [26].
- Une diffusion en partie par la présence des autres hydrocarbures piégés et diffusant lentement de la surface interne à l'extérieur des cristallites.

Sur la Figure 54, plusieurs pics de propène peuvent être observés aux mêmes températures que les autres hydrocarbures plus lourds, ce qui semble confirmer cette dernière hypothèse. En faisant un parallèle avec le comportement des hydrocarbures dans les structures zéolithiques 1-D comme la mordenite il peut être déduit qu'un mécanisme de "single-file diffusion" prévaut probablement également pour le système poreux 3-D de la faujasite quand la charge en adsorbat est grande. Par exemple, si une large proportion de fenêtres qui lient les supercages sont bloquées par les autres hydrocarbures adsorbés, le propène peut difficilement sortir du réseau lors de sa désorption.

II.2.2. Désorption du toluène

En ce qui concerne la désorption du toluène, un pic intense est détecté à 155°C pour le mélange toluène/propène (Figure 54-A) et un plus petit vers 115°C pour le mélange ternaire (Figure 54-C). Les quantités désorbées (0.724 mmol/g, Tableau 19) sont dans l'ensemble cohérentes avec le fait que seulement 9% de la capacité d'adsorption du toluène était préservée sous le mélange ternaire. Comme il a été mentionné précédemment, ceci est une conséquence de la compétition d'adsorption (compétition thermodynamique), qui favorise fortement l'adsorption du décane aux dépens du toluène. Les températures de désorption dans la plage 115-155°C sont en accord avec ce qui est classiquement observé pour les autres formes de zéolithes protonées [19]. En comparant les formes Na- et H-, Yoshimoto *et al.* [19]

ont reportés que les pics dans le domaine 100-150°C correspondraient à l'adsorption du toluène sur les sites H^+ , alors que le toluène plus fortement lié aux sites Na^+ était caractérisé par des pics dans le domaine 150-300°C. Néanmoins, l'adsorption sur les sites H^+ comme site le plus probable ne semble pas être valide pour la zéolithe HY-100, puisqu'il a été établi dans la partie précédente que la quantité adsorbée de toluène est environ 100 fois plus importante que la quantité totale de sites acides. Ainsi, la majorité du toluène désorbé proviendrait des molécules interagissant à travers les forces dispersives avec les surfaces internes et externes de la zéolithe.

De façon intéressante, il peut être noté que l'éthène (détecté par FTIR, à 949 cm^{-1} – C_2 sur la Figure 54-A et C) était seulement produit quand le toluène était présent dans le mélange d'hydrocarbures. Son domaine d'émission entre 200-400°C est cohérent avec les phénomènes de craquage, dismutation ou transalkylation, observés en présence groupes OH à caractère acide [27,28]. Ainsi, les alcènes légers peuvent être produits via une transalkylation (en impliquant deux molécules de toluène) ou via un mécanisme de craquage monomoléculaire [27]. Ce second mécanisme peut être décrit selon les équations (1) à (5) où R désigne un substituant alkyle :



Dans le cas où des sites acides de Brönsted étant disponibles, les alcènes produits peuvent par ce mécanisme réagir ultérieurement dans des réactions d'oligomérisation pouvant mener de façon ultime à la formation de coke.

II.2.3. Désorption du toluène

En contraste avec le toluène, le profil de désorption du décane en mélange binaire avec le propène présente au moins deux larges pics non résolus à environ 155 et 275 °C (Figure 54-B). Le premier pic est attribué au décane physisorbé sur la surface externe entre les cristallites ou encore dans le vide mésoporeux entre les cristallites voire même en bouche de pores. Le second pic peut provenir du décane adsorbé dans les supercages alors que les contributions

au-dessus de 300°C peuvent être davantage attribuées aux oligomères et aux autres alcanes produits à partir des réactions de catalyse acide.

Comme attendu à partir de l'analyse des courbes de percée, les profils de TPD en mélange ternaire présentent un comportement complexe et différent comparé aux mélanges binaires. La principale différence est relative au déplacement vers les plus hautes températures des pics correspondant au décane (et autres alcanes), l'évolution du profil n'étant pas terminée à 500°C. Il est difficile de donner une vue précise des processus chimiques impliqués dans ce phénomène. Néanmoins il semble clair que la diffusion du décane qui désorbe est sévèrement inhibée par la présence du propène, toluène et/ou encore des coproduits de la catalyse acide. Les réactions de cokage ou d'oligomérisation sont alors favorisées par l'existence de temps de résidence plus élevés à proximité des sites acides.

Pour résumer cette partie, il peut être souligné que notre approche expérimentale combinée des courbes de percée et des TPD avec la détection IR est adaptée à la compréhension des comportements d'adsorption de mélanges complexes d'hydrocarbures. Cette méthodologie est maintenant appliquée aux autres zéolithes HY afin de comprendre l'effet du rapport Si/Al.

III. Effet du rapport Si/Al et de l'humidité sur l'adsorption du mélange ternaire d'HC

III.1. Etude des courbes de percée

Si/Al	HC	Atmosphère sèche				Atmosphère humide		
		Q_{sat}	$\Phi=Q_d/Q_a$	$t_{95\%}-t_{5\%}$	Mol./SC	Q_{sat}	$\Phi=Q_d/Q_a$	$t_{95\%}-t_{5\%}$
5	C ₃	9.5	0	28	0.33	2.2	11	12
	C ₇	67	2	21	1.05	5.4	72	16
	C ₁₀	72	0	83	0.73	11	17	22
	H ₂ O	-	-	-	-	94	0	33
15	C ₃	0.7	0	7	0.2	1.2	5	2
	C ₇	43	49	12	0.68	29	52	51
	C ₁₀	106	0	40	1.07	103	0	116
	H ₂ O	-	-	-	-	8.5	72	2
100	C ₃	0.5	0	2	0.2	0	0	2
	C ₇	26	75	36	0.41	25	66	53
	C ₁₀	172	0	97	1.75	136	0	117
	H ₂ O	-	-	-	-	0	0	2

Tableau 20: Capacité d'adsorption à saturation (Q_{sat}) en mg/g_{ads}, pourcentage de la quantité désorbée sur la quantité adsorbée (Φ) et $t_{95\%}-t_{5\%}$ (min) et nombre de molécules adsorbée par supercage en fonction du rapport Si/Al.

Cette partie est consacrée à l'étude de l'adsorption et de la désorption du mélange ternaire ($C_3+C_7+C_{10}$) en condition sèche et humide (H_2O à 1%) sur la zéolithe HY avec des rapports Si/Al croissants (Si/Al= 5, 15 et 100, Figure 55 et Tableau 20).

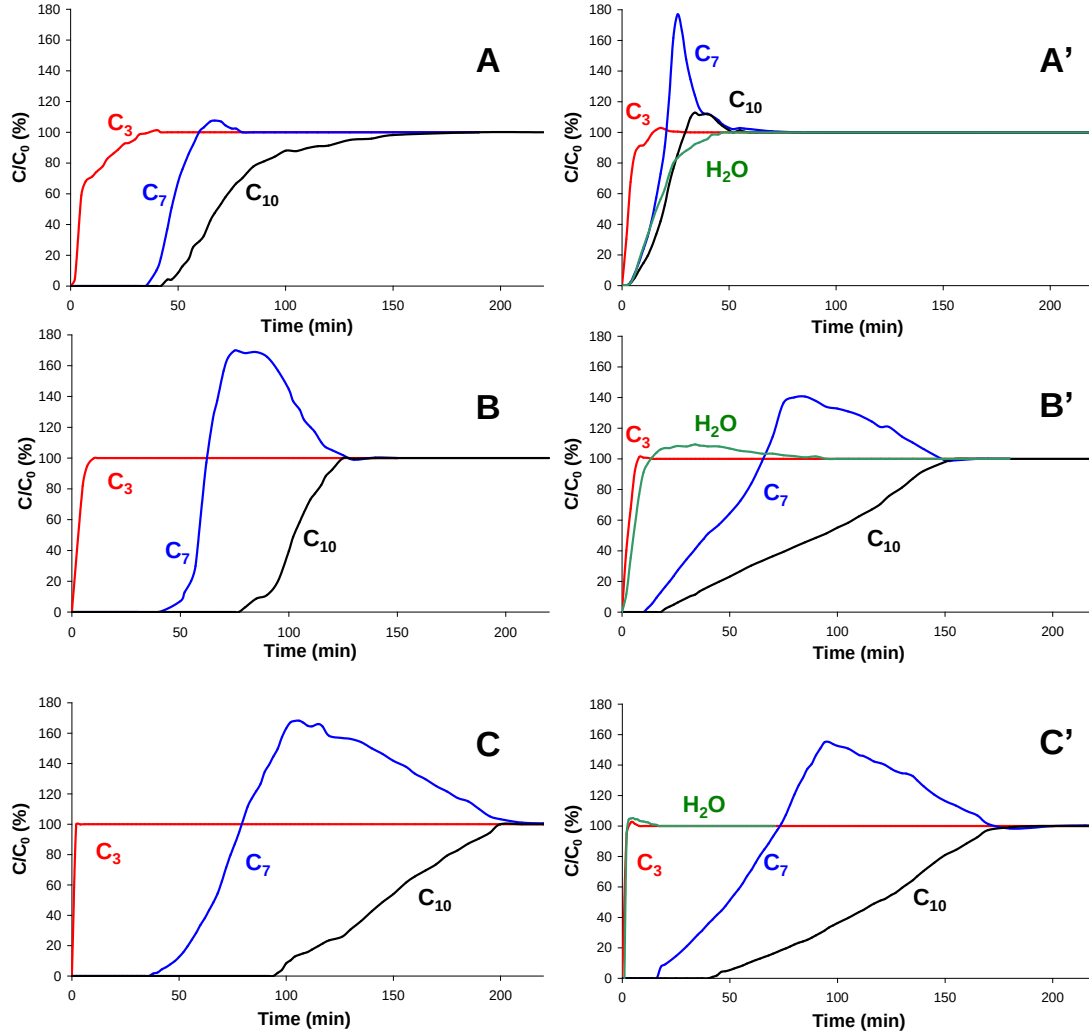


Figure 55 : Courbes de percée en mélange ternaire (1300 ppm C_3 + 600 ppm C_7 + 300 ppm C_{10}) sur la zéolithe HY en absence (atmosphère sèche) ou en présence d'eau (atmosphère humide). La partie gauche correspond à l'atmosphère sèche et la partie droite à l'atmosphère humide. (A et A') : HY-5 ; (B et B') : HY-15 ; (C et C') : HY-100. Conditions : $T = 35^\circ C$, débit: 150 mL/min, $m=200$ mg.

III.1.1. Effet du rapport Si/Al - Atmosphère sèche

La Figure 55-A,B,C rassemble les courbes de percées obtenues en mélange ternaire $C_3+C_7+C_{10}$ sur la zéolithe HY pour différents rapports Si/Al. Les courbes de percée obtenues pour les différentes zéolithes présentent globalement le même profil : le propène perce en premier, suivi du toluène (qui présente un pic de désorption) et enfin le décane.

a) Propène

Quel que soit le rapport Si/Al, le propène commence à percer à partir de $t_{0\%} = 0$ min. Les profils de percée du propène pour les rapports Si/Al = 15 et 100 sont proches, avec un t_f compris en 5 et 8 minutes. Contrairement aux autres échantillons, une inflexion dans la courbe de percée est observée à $t = 5$ min sur la zéolithe HY-5 pour atteindre la saturation à $t_f = 35$ min (Figure 55-A). Il est intéressant de noter que, en absence d'autres hydrocarbures, le propène ne présente pas cette inflexion sur la structure faujasite [29]. Les quantités adsorbées de propène à saturation passent de 0.5 mg/g pour la zéolithe HY-100 à 0.7 mg/g pour la zéolithe HY-15 et 9.5 mg/g pour la zéolithe HY-5 (Tableau 20). La quantité adsorbée de 227 $\mu\text{mol/g}$ de propène sur la zéolithe HY-5 correspond globalement à la quantité de sites acides de Brönsted (172 $\mu\text{mol/g}$), même si une adsorption sur les sites de Lewis peut également être envisagée. Finalement, la capacité d'adsorption du propène dans le mélange ternaire suit la tendance attendue par rapport au nombre de sites acides (cf. partie I.2.3): HY-5 >> HY-15 $\approx$ HY-100 (Tableau 20).

b) Toluène

D'autre part, il est connu que les zéolithes avec des rapports Si/Al faibles présentent une grande quantité d'Al extra-réseau (cf. partie I.2). La présence de ces atomes extra-réseau induit une augmentation importante de l'adsorption du toluène (cf. les quantités adsorbées à saturation, Tableau 20) via la possibilité d'interactions entre le cycle aromatique et les LAS. Le mécanisme d'adsorption peut être résumé ainsi pour la zéolithe HY-5, les premières molécules de toluène entrent dans les pores où elles sont adsorbées. La quantité importante de sites acides aux faibles rapports Si/Al induit une augmentation du nombre de sites d'adsorption, notamment au niveau des fenêtres reliant deux supercages. Le toluène adsorbé sur ces fenêtres bloque ainsi l'accès aux sites d'adsorption suivants (ou supercage suivante) et la vitesse de diffusion du propène sera donc affectée par celle du toluène.

Le toluène est, de loin, l'hydrocarbure le plus affecté par la modification du rapport Si/Al. La principale différence entre les échantillons réside dans les différences observées au niveau du pic de désorption dû à l'adsorption compétitive avec le décane. Ainsi, en réduisant le rapport Si/Al, la quantité des sites acides augmentent, ce qui favorise le développement d'interactions spécifiques avec le cycle aromatique du toluène. Le rapport de la quantité désorbée sur la quantité adsorbée (Φ , exprimé en %) diminue, passant de 75% pour la zéolithe

HY-100 à 49% sur la zéolithe HY-15 et enfin 2% pour le rapport Si/Al de 5. Ce rapport Φ est également à mettre en parallèle avec les quantités de toluène adsorbées à saturation qui augmentent graduellement de 26 mg/g sur la zéolithe HY-100 à 67 mg/g sur la zéolithe HY-5 (Tableau 20). A cet égard, Daems *et al.* [20] ont également observé une inversion de la sélectivité d'adsorption du benzène par rapport au n-octane en fonction du rapport Si/Al alors que la diffusion de l'aromatique restait similaire.

c) Décane

Logiquement, les quantités adsorbées à saturation (Q_{sat}) pour le décane diminuent avec le rapport Si/Al (Tableau 20), la capacité d'adsorption la plus grande étant obtenue pour la zéolithe HY-100 ($Q_{\text{sat}} = 172$ mg/g) et la plus petite pour la zéolithe HY-5 ($Q_{\text{sat}} = 72$ mg/g). Le toluène diffusant plus facilement dans la zéolithe par rapport au décane, il va occuper les sites d'adsorption en premier (et notamment les sites acides). L'interaction entre les sites acides et le toluène étant énergétiquement la plus favorable, ces sites acides ne seront ainsi pas disponibles pour l'adsorption de l'alcane. Une explication complémentaire peut être donnée par rapport au caractère hydrophile/hydrophobe des zéolithes qui évolue en fonction du rapport Si/Al. Aux rapports élevés, la surface de la zéolithe est globalement hydrophobe, ce qui favorise également l'adsorption de composés comme le décane.

III.1.2. Effet du rapport Si/Al - Atmosphère humide

Les mêmes expériences que dans la partie précédente ont été conduites en présence d'1% d'eau afin d'étudier l'influence de cet inhibiteur potentiel (Figure 55-A', B' et C'). Ainsi, comme attendu, la présence d'eau va affecter de façon différente les profils des courbes de percée en fonction de l'hydrophilicité relative des matériaux qui peut être classée comme suit: HY-100 < HY-15 < HY-5.

L'effet de l'eau sur l'adsorption de notre mélange d'HC peut être résumé comme suit (Figure 55-A', B' et C' et Tableau 20):

- Il n'y a quasiment pas d'effet de compétition entre l'adsorption des HC et celle de l'eau pour les rapports Si/Al élevés (> 30). Globalement, le comportement d'adsorption est donc le même en absence/présence de cet inhibiteur potentiel. Ceci s'explique d'une part par la très faible acidité et le caractère foncièrement hydrophobe de ce type de zéolithes (Si/Al élevés).

- Pour les zéolithes à rapports Si/Al intermédiaires (15) ou faibles (5), une compétition d'adsorption entre les HC et l'eau est observée.

Pour les rapports intermédiaires, l'eau diffuse d'abord plus rapidement que le décane et le toluène, en raison de sa petite taille, mais la diffusion des HC "lourds" (C_7 et C_{10}) est ralentie par la présence de ce 4^{ème} composé dans le mélange. En se basant toujours sur la description de la diffusion faite dans la partie II.1, la probabilité pour qu'un site d'adsorption soit disponible pour le décane diminue davantage en raison de la forte concentration d'eau (1%) dans le réseau poreux. La diminution de cette probabilité entraîne une diminution de la diffusion du décane, et par conséquent la diffusion du toluène. Cependant, le déplacement d'une partie de l'eau adsorbée (Figure 55-B') simultanément au remplissage de la porosité par les HC indique que la compétition d'adsorption est globalement en faveur du décane et dans une moindre mesure du toluène et du propène.

Pour les rapports Si/Al les plus faibles, la compétition d'adsorption est cette fois-ci en faveur de l'eau. En conséquence, des déplacements du toluène et du décane adsorbés sont observés au cours du remplissage des pores par l'eau. Ceci s'explique à la fois par le caractère hydrophile et polaire de ce type de surface ainsi que par la présence de nombreux sites acides.

III.1.3. Discussion et conclusions sur les courbes de percée

a) Corrélation entre l'acidité des zéolithes HY et les propriétés d'adsorption: aspects thermodynamiques

La modification de l'acidité via le rapport Si/Al a permis de mettre en évidence des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures. Afin d'avoir une vue globale de l'ensemble des rapports Si/Al, la Figure 56-A représente l'évolution de la quantité adsorbée à saturation en fonction du rapport Si/Al sous atmosphère sèche (trait plein) et humide (pointillés) alors que la Figure 56-B représente la sélectivité à saturation en éq. C_1 en fonction de l'acidité totale (Lewis + Brönsted) sous atmosphère sèche.

Le propène n'est peu voire pas adsorbé sur l'ensemble des zéolithes HY hormis aux faibles rapports Si/Al (Figure 56-A). Il en résulte une sélectivité en éq. C_1 très faible ($< 10\%$) à saturation dans tous les cas, ce phénomène étant encore accentué en atmosphère humide. Pour les HC plus lourds (C_7 et C_{10}), il est possible d'observer des profils quasi-symétrique entre le décane et le toluène, indiquant bien que l'adsorption de l'alcane dépend de la

disponibilité des sites d'adsorption pour l'aromatique. Ces sites d'adsorption "préférentiels" sont essentiellement les sites acides de Brönsted pour le propène, les sites acides de Lewis pour le toluène. En revanche, le décane n'a pas de site spécifique puisqu'il interagit de façon dispersive avec les parois.

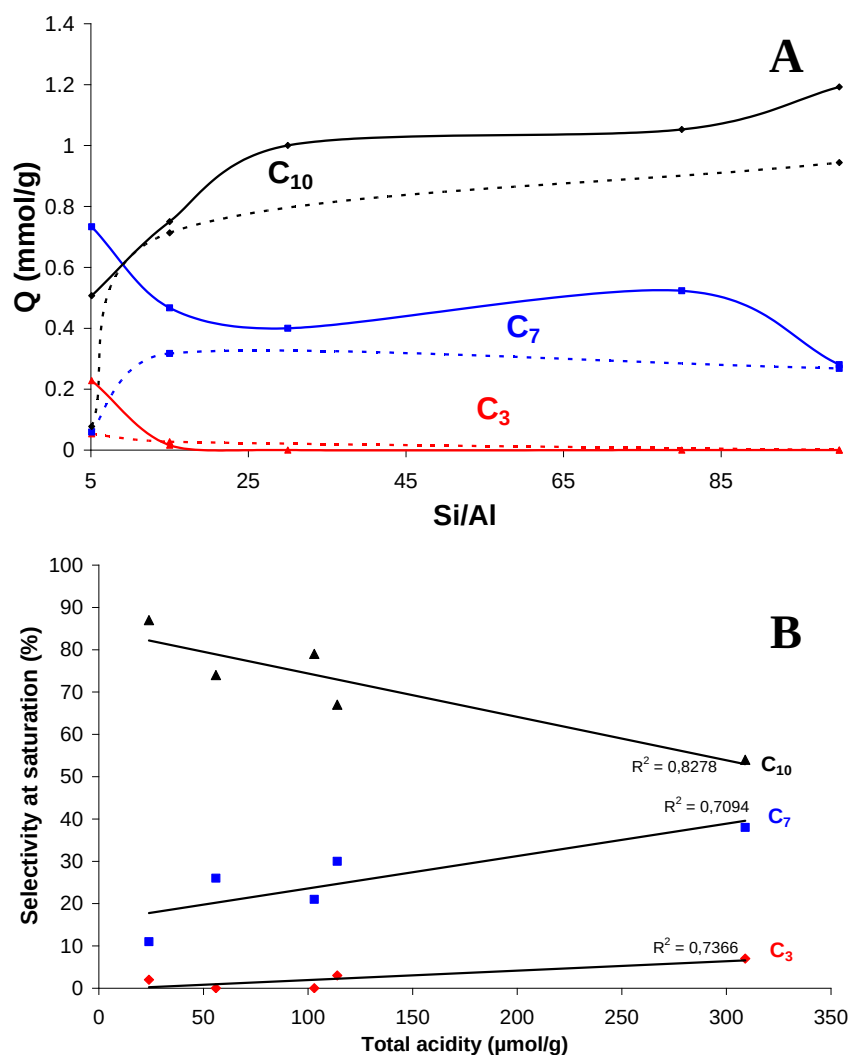


Figure 56: (A) Capacités d'adsorption à saturation pour la zéolithe HY pour le C_3 , C_7 and C_{10} en fonction du rapport Si/Al. Atmosphère sèche: trait plein; Atmosphère humide: pointillés. (B) Sélectivité à saturation en éq. C_1 sous atmosphère sèche en fonction de l'acidité totale.

Ces comportements sont encore plus aisément observables sur la Figure 56-B où les sélectivités d'adsorption à saturation sont tracées en fonction de l'acidité totale des différentes zéolithes, déterminées par FTIR de la pyridine adsorbée (cf. partie I.2.3). En absence d'eau, des relations quasi-linéaires sont ainsi obtenues en fonction de l'acidité totale pour les sélectivités d'adsorption du propène et du toluène. Dans la bibliographie, des tendances similaires ont été observées pour d'autres systèmes. Burke *et al.* [38] ont étudié l'influence du

rapport Si/Al sur l'adsorption du propène et du toluène sur la zéolithe β . En augmentant le rapport Si/Al de 10 à 300, l'adsorption du propène diminue d'un facteur 2.6 alors que l'adsorption du toluène n'est que légèrement impactée, passant de 2.5 mmol/g à 1.5 mmol/g d'adsorbant. D'autres auteurs comme Calleja *et al.* [30] semblent expliquer que l'augmentation de l'adsorption des insaturés aux plus faibles rapports Si/Al est liée à la fois à la structure chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat. La substitution d'un atome Si^{4+} pour Al^{3+} dans la structure génère un défaut de charge qui est compensé par les autres cations, si bien que le nombre de sites chargés augmente avec la diminution du rapport Si/Al. D'un autre côté, les molécules aromatiques ou les oléfines présentent un fort moment quadripolaire et les interactions avec le champ électrique de la paroi sont plus fortes à l'intérieur des micropores de la zéolithe. Cet effet est plus marqué avec le toluène (30.10^{40} C.m² [31]) qui présente un moment quadripolaire supérieur au propylène ($8,34.10^{40}$ C.m² [32]), et donc il pourra être adsorbé plus facilement de façon non spécifique.

b) Effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption

L'effet de l'eau a été déjà décrit en détail dans la partie III.1.2. Globalement, la présence d'eau induit une diminution globale des quantités d'HC adsorbés, notamment pour les insaturés et aux faibles rapports Si/Al, en raison de phénomènes de compétition sur les sites acides.

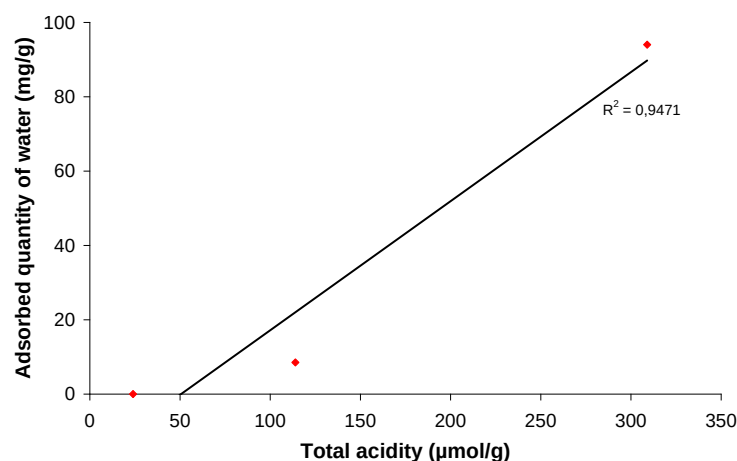


Figure 57: Corrélation entre l'acidité totale (μmol/g) et la quantité d'eau adsorbée à saturation (mg/g).

Sur la figure, une relation quasi-linéaire est obtenue entre les quantités d'eau adsorbées et le nombre de sites acides des zéolithes HY. Cette corrélation indique la très forte affinité des sites acides pour l'eau, y compris dans le cas de notre mélange quaternaire. En

conséquence, les capacités d'adsorption des HC (et notamment des insaturés comme le toluène) sont très fortement diminuées (92%) en présence d'eau.

Il est bien connu dans la bibliographie que la quantité d'eau adsorbée augmente avec la diminution du rapport Si/Al [33-35]. Ainsi, à 423K et à une pression relative $P/P_0 < 10^{-2}$, l'eau ne présente que des liaisons hydrogènes avec les sites protoniques d'une zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 50) [36]. En revanche, en augmentant progressivement la pression partielle d'eau dans l'échantillon, l'espèce monomérique ($H_2O \cdots H^+$) est changée en dimère protoné ($H_5O_2^+$). Ainsi, Sano *et al.* [37] ont reporté qu'environ 5 molécules d'eau étaient adsorbées par proton à pression atmosphérique et à 298K. La présence d'eau va ainsi affecter fortement les capacités d'adsorption de tous les hydrocarbures pour les faibles rapports Si/Al (< 15) mais également la diffusion pour les rapports Si/Al plus élevés (Figure 55).

Burke *et al.* [38] tentent d'expliquer d'une part ce phénomène par le fait qu'en présence d'une quantité importante d'eau, un remplissage des pores par l'eau a lieu, restreignant l'accès aux hydrocarbures. De plus, ils ont également mis en évidence qu'en présence d'une faible quantité d'eau ($< 1\%$), la capacité d'adsorption du toluène n'était pas affectée sur la zéolithe β . En revanche, en introduisant 5% d'eau dans le mélange, elle est réduite par un facteur 2. Il est important de noter dans notre cas l'importante différence de concentrations entre l'eau d'une part (10 000ppm) et les HC d'autre part (environ 4000ppm éq. C_1). Ainsi sur les surfaces hydrophiles, la présence de l'eau peut remplir les pores de la zéolithe, limitant ainsi l'accès aux hydrocarbures.

c) Aspects cinétiques de la sélectivité d'adsorption

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés plutôt aux aspects thermodynamiques de l'adsorption en considérant les équilibres d'adsorption à saturation de l'adsorbant. Cependant, les cinétiques d'adsorption propre à chaque hydrocarbure dans le mélange sont également importantes dans le cadre d'une application "cold-start". En effet, la phase de démarrage à froid étant courte par nature (environ 120 s, Chapitre I), il est probable que les processus d'adsorption n'aient pas atteint l'état d'équilibre au bout de cette période ($\theta < 1$, θ étant le taux de remplissage de la porosité en équivalent C_1). Dans cette partie, nous avons donc cherché à illustrer cette notion en calculant les sélectivités d'adsorption instantanées tout le long du remplissage de la porosité.

- Zéolithe HY-100:

Pour représenter la sélectivité en fonction du temps ou de la charge (totale ou C_{10}), les courbes de percée de la zéolithe HY-100 ont été intégrées afin de connaître la quantité adsorbée de chaque hydrocarbure à un instant t . Les quantités adsorbées ont ensuite été transformées en équivalent C_1 et la sélectivité de chaque hydrocarbure (C_3 , C_7 ou C_{10}) a été calculée comme le rapport de la quantité adsorbée de l'hydrocarbure sur la quantité totale adsorbée (C_T) en équivalent C_1 à l'instant t . Le passage en éq. C_1 permet ainsi de pouvoir comparer directement les sélectivités respectives de chaque hydrocarbure. Les différentes représentations de la sélectivité ainsi obtenues ne sont qu'une vue statistique sur l'ensemble du lit. Pour une représentation plus précise, il faudrait ainsi prendre en compte le front de diffusion de chaque hydrocarbure à un instant t .

Ainsi, la Figure 58 représente les différentes représentations appliquées à la zéolithe HY-100: (A) sélectivité en fonction du temps; (B) sélectivité en fonction de la charge totale en hydrocarbure θ (en %); (C) sélectivité en fonction de la charge en décane (en %).

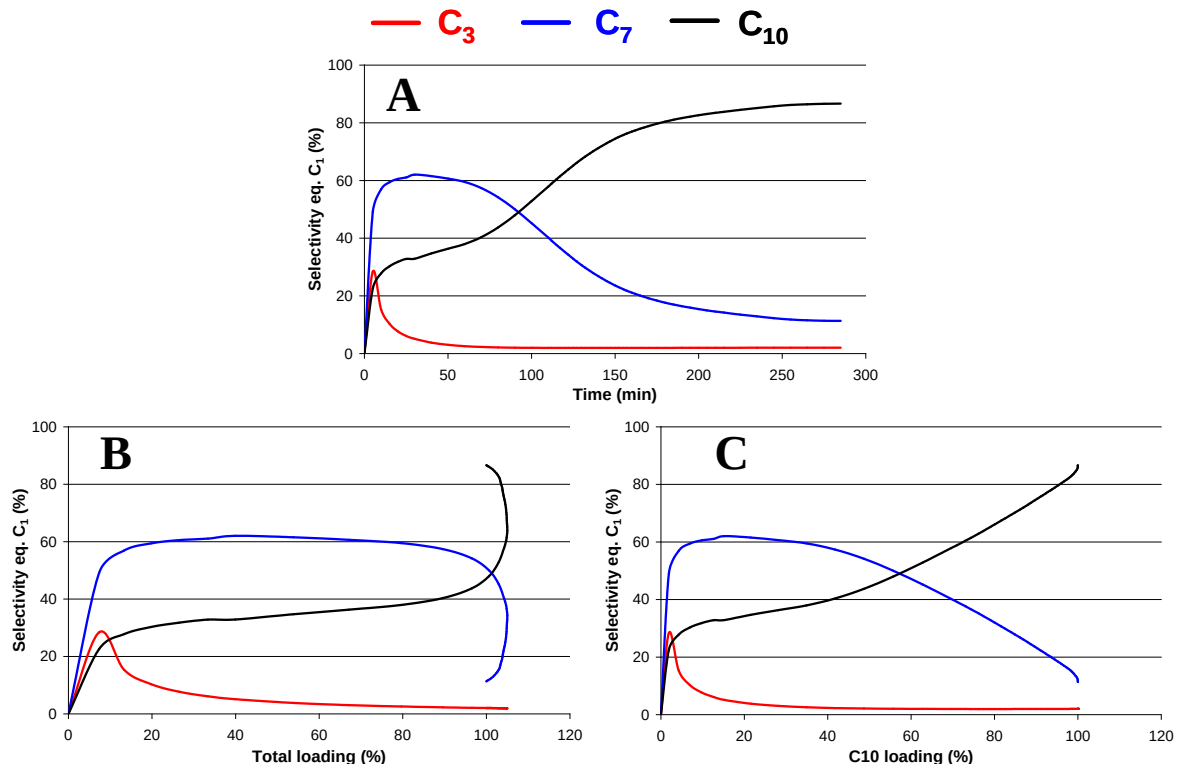


Figure 58: (A) sélectivité en fonction du temps; (B) sélectivité en fonction de la charge totale en hydrocarbure (en éq. C_1); (C) sélectivité en fonction de la charge en décane (en éq. C_1) pour la zéolithe HY-100 sous atmosphère sèche.

Afin de pouvoir faire directement un lien avec les courbes de percée, la Figure 58-A représente la sélectivité en fonction du temps. Dans les premiers instants de la phase

d'adsorption, la sélectivité du propène augmente pour atteindre son maximum à 30% à $t = 2$ min, puis diminue progressivement pour se stabiliser à environ 2%. Ceci peut s'expliquer par une diffusion plus rapide de l'oléfine dans les pores de la zéolithe par rapport aux hydrocarbures plus lourds, entraînant une adsorption majoritaire du propène dans les premières minutes. De même, la sélectivité pour l'adsorption de l'aromatique (toluène) augmente rapidement pour atteindre à saturation un plateau vers 60% entre $t = 20$ et 60 min puis diminue pour se stabiliser à environ 11%. Ainsi, à partir de $t \approx 60$ min, les courbes de sélectivité de l'aromatique et de l'alcane présentent un profil symétrique (la sélectivité du propène étant stable à 2%). Comme attendu à partir des quantités adsorbées à saturation, le décane est l'hydrocarbure adsorbé majoritairement sur la zéolithe HY-100 avec environ 86% de sélectivité en éq. C_1 .

La Figure 58-B représente les sélectivités en fonction du taux de remplissage total en hydrocarbures (θ). Le profil du propène reste sensiblement similaire à la Figure 58-A avec une augmentation de sa sélectivité jusqu'à $\theta = 8\%$ de puis diminution et stabilisation à $\theta = 1\%$. En revanche, concernant le toluène, une sélectivité moyenne de 60% est observée entre $\theta = 20$ et 80%. Un profil particulier peut être observé pour un $\theta > 100\%$, puisque les profils du décane et du toluène sont symétriques et forment un arc de cercle. La charge totale $\theta = 100\%$ représente en fait la charge à saturation du matériau. Or, lors de la courbe de percée, cette charge peut dépasser temporairement la charge à l'équilibre. Ceci peut être expliqué par le fait que le toluène ayant un coefficient de diffusion supérieur au décane, il va occuper les sites d'adsorption en premier. Lors de l'étude des mélanges binaires C_3+C_7 et C_3+C_{10} (cf. partie II.1), une compacité de 96% du toluène adsorbé dans les pores avait été calculée sur la zéolithe HY-100 alors que le décane ne présentait qu'une compacité de 67%. Ainsi, tant que l'adsorption compétitive n'a pas lieu, la charge totale θ à un instant t sera supérieure à la charge totale du matériau à l'équilibre, en raison de la meilleure compacité du toluène par rapport à l'alcane.

Le décane étant l'hydrocarbure le plus fortement adsorbé sur la zéolithe HY-100, un troisième mode de représentation consiste à tracer la sélectivité de chaque hydrocarbure en fonction de la charge en décane (Figure 58-C). Ce mode de représentation met clairement en évidence l'adsorption compétitive entre le toluène et le décane, les profils respectifs étant strictement symétriques.

En conclusion, la sélectivité d'adsorption d'une zéolithe donnée (ici HY-100) varie fortement au cours du remplissage de la porosité, ceci en raison des spécificités liées à la

diffusion de chaque HC dans le réseau poreux. Si on est hors équilibre, l'adsorption du toluène sera favorisée, alors que le décane est le composé adsorbé majoritaire à l'équilibre.

- Effet du rapport Si/Al sur les sélectivités instantanées:

Afin de comparer les sélectivités des hydrocarbures en mélange ternaire sur les zéolithes HY à différents rapports Si/Al, la représentation en fonction du temps a été choisie ici ce qui permet directement de lier ces résultats avec les courbes de percée (Figure 59).

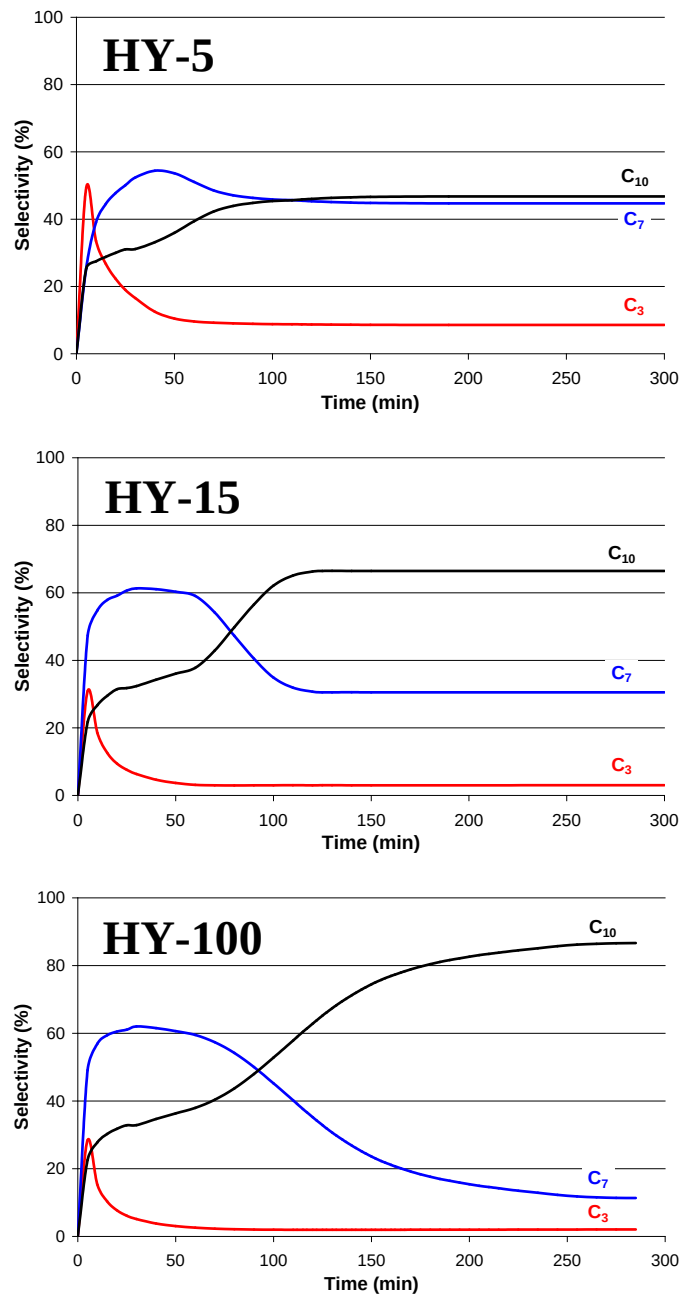


Figure 59: Sélectivité en équivalent C₁ de chaque hydrocarbure pour la zéolithe HY en fonction du rapport Si/Al.

En fonction du rapport Si/Al, les courbes de sélectivité présentent à la fois des similitudes et des différences. Une certaine sélectivité pour le propène, puis pour le toluène au début du remplissage de la porosité, puis une inversion en faveur du décane. Cependant, l'écart de sélectivité entre l'alcane et l'aromatique à saturation augmente avec le rapport Si/Al. Ainsi, alors que seulement 2% séparent les sélectivités du décane et du toluène pour la zéolithe HY-5, cet écart augmente à 36% pour la zéolithe HY-15 et même jusqu'à 75% pour la zéolithe HY-100. En conclusion, l'augmentation de l'acidité tend ainsi à réduire les écarts de sélectivité entre les hydrocarbures.

d) Mécanisme de remplissage de la porosité

Afin de mieux comprendre l'adsorption et la diffusion des hydrocarbures dans le réseau poreux de la zéolithe HY, nous avons schématisé l'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures sur les zéolithes HY-5 et HY-100 à différents temps. Le schéma de la structure faujasite est représenté sur la Figure 60 et consiste en une supercage (schématisée par un octogone encadré en rouge sur le schéma) interconnectée à 4 autres supercages par des fenêtres (trait en pointillés).

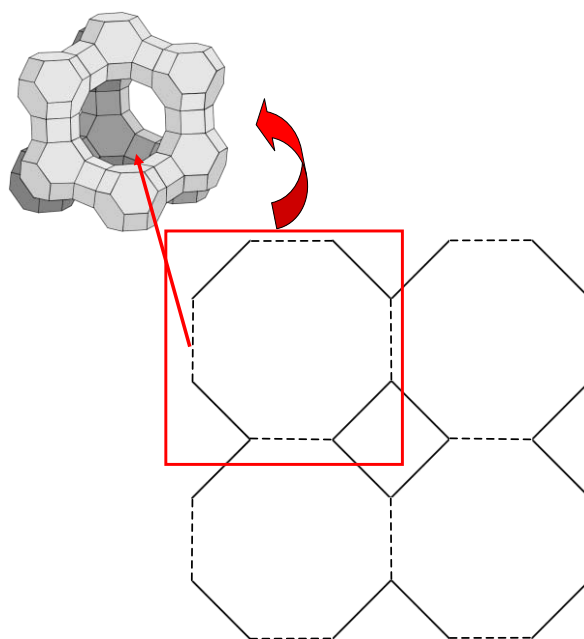


Figure 60: Représentation schématique d'un ensemble de 4 supercages d'une zéolithe Y (structure FAU).

Il est connu dans la bibliographie que le benzène s'adsorbe parfaitement au milieu des fenêtres dodécagonales alors que le naphthalène est par exemple trop large pour y être adsorbé [39,40]. Ainsi, le toluène peut s'adsorber sur les fenêtres dodécagonales ou sur les sites S_{II}

avec le cycle aromatique parallèle aux fenêtres hexagonales des cages sodalites. Concernant le décane, à partir des simulations de dynamique moléculaire sur les structures FAU siliciques [24], il a été montré que la longueur du décane est proche de 12 Å, ce qui correspond au diamètre des supercages. Or, une fois que la longueur de la chaîne excède les dimensions de la cage, les molécules ne peuvent plus être adsorbées sous une conformation courbe dans les cages mais adoptent une configuration linéaire à travers les fenêtres entre deux cages [22]. D'un autre côté, Daems *et al.* [20] ont montré que 2 molécules de décane peuvent s'adsorber simultanément dans les supercages de la structure LTA en adoptant des configurations courbes. C'est pourquoi nous représenterons par la suite le décane coadsorbé suivant ces 2 types de configuration. Finalement, en présence d'hydrocarbures plus lourds, le propène sera adsorbé uniquement sur les sites acides (complexes π -BAS et π -LAS).

Afin d'obtenir une vision claire du remplissage de la porosité par les hydrocarbures dans la zéolithe HY, la représentation a été divisée en trois schémas distincts correspondant chacun à une étape spécifique dans la phase d'adsorption. L'évolution du nombre de molécules adsorbées par SC permet ainsi de connaître la concentration des HC à chaque instant. Pour calculer le nombre de molécules adsorbées par SC (graphiques associés), la quantité adsorbée à chaque instant (en mmol/g) a été divisée par le nombre de supercages par g d'adsorbant (4.168×10^{20} SC/g).

La Figure 61 correspond au mécanisme de remplissage de la zéolithe HY-100 et la Figure 62 à la zéolithe HY-5. Il est important de rappeler ici que la zéolithe HY-100 ne possède qu'un site acide de Brönsted toutes les 43 supercages alors que la zéolithe HY-5 possède environ 1 site de Lewis (noté Al^{3+} sur le schéma) et 1 site de Brönsted (noté H^+ sur le schéma) pour 4 supercages.

En considérant le premier schéma (Figure 61-A), dans les premiers instants de la phase d'adsorption, seuls le propène et le toluène sont entrés dans le réseau microporeux. Le décane, quant à lui, présentant un coefficient de diffusion plus faible est encore localisé sur la surface externe de la zéolithe. De plus, d'après la partie II.1, le propène diffuse plus vite que le toluène et va venir s'adsorber en premier sur les rares sites acides de Brönsted pour atteindre rapidement une concentration de 0.2 molécules/SC (soit environ 1 pour 5 supercages). Le toluène est également présent à la même concentration dans les supercages mais ne présente que des forces dispersives avec la paroi.

Le deuxième schéma (Figure 61-B) correspond au moment où la concentration du toluène dans la porosité est maximale (soit 1.5 molécules/SC à $t = 70$ min) avant de diminuer et de se stabiliser autour d'une valeur de 0.4 molécules/SC (Figure 61-C). En effet, le toluène

ayant une énergie d'adsorption plus faible que le décane avec la paroi, il va ainsi s'accumuler dans les supercages avant d'être progressivement déplacé. Ce résultat est à mettre en relation avec ceux donnés dans la partie II.1, puisqu'à saturation, environ 4 molécules de toluène étaient adsorbées par supercage en mélange binaire C_3+C_7 , c'est-à-dire en absence de décane.

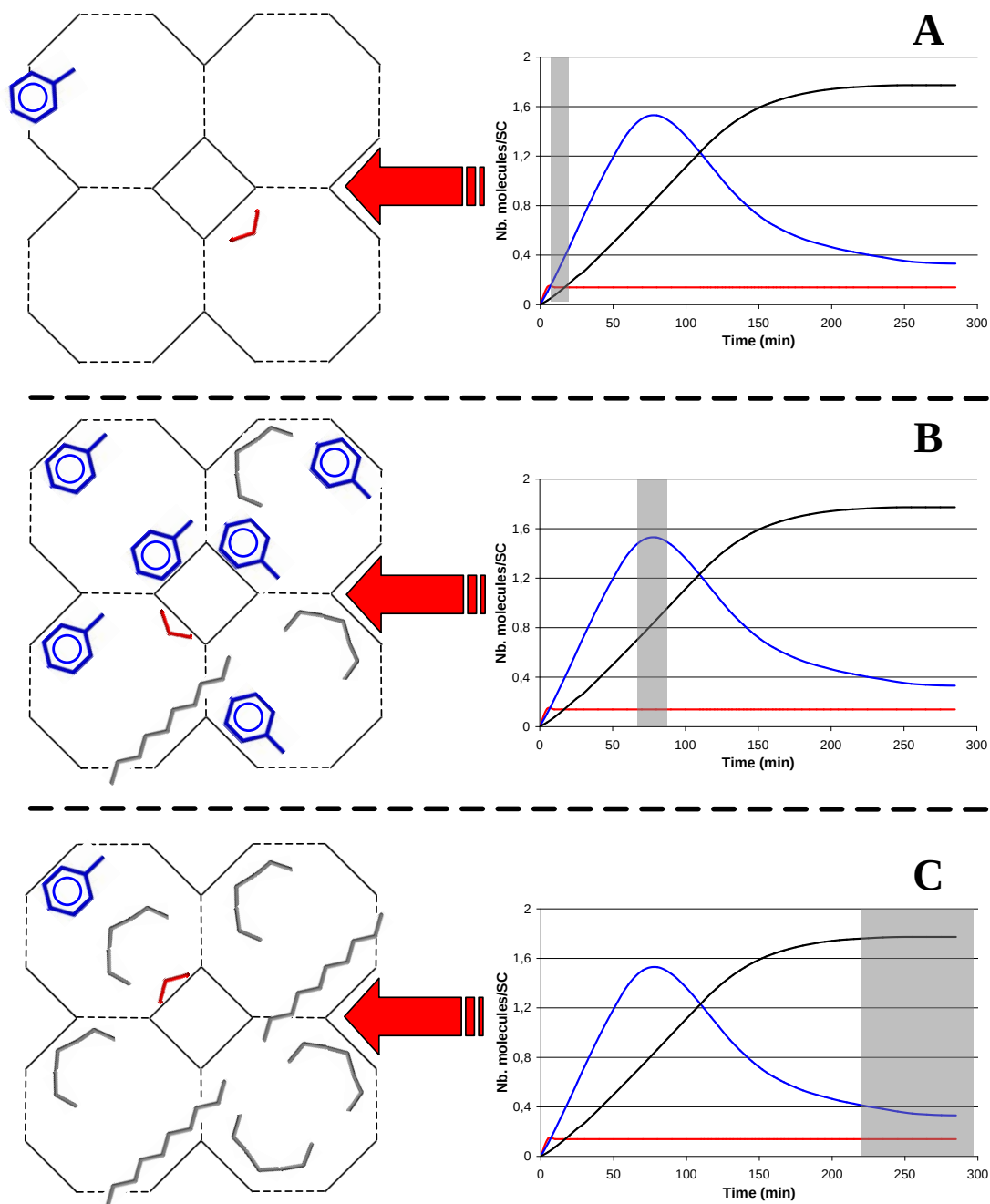


Figure 61: Représentation schématique de l'évolution de l'adsorption du mélange ternaire d'HC en fonction du temps sur la zéolithe HY-100.

Finalement, à saturation du matériau (Figure 61-C, $t = 270$ min), le décane a remplacé quasiment l'intégralité du toluène préalablement adsorbé. On retrouve ainsi en mélange ternaire une concentration identique de décane par rapport au mélange binaire (1.8

molécules/SC). Seule la concentration de propène dans les pores est restée stable tout le long de la phase d'adsorption.

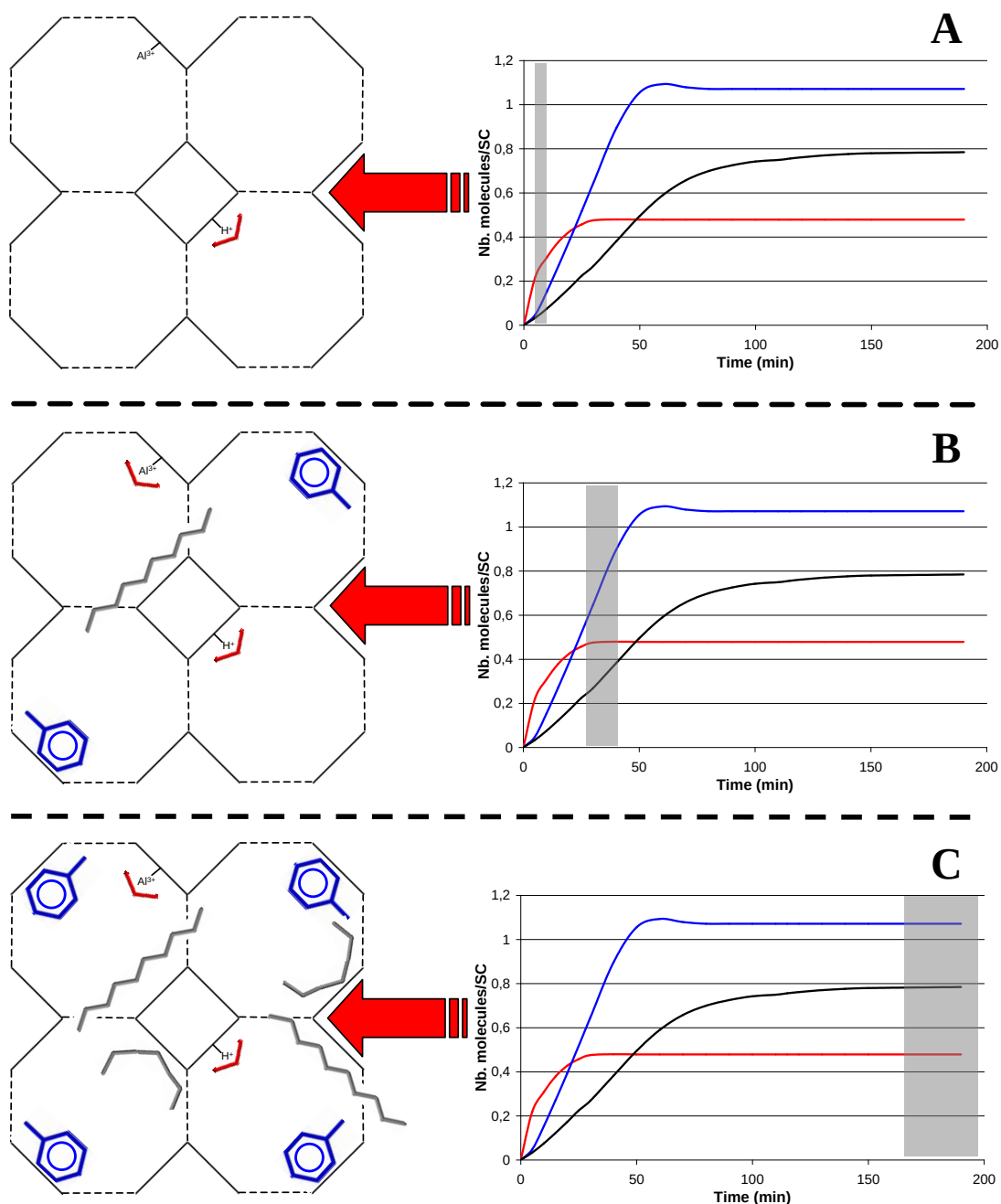


Figure 62: Représentation schématique de l'évolution de l'adsorption du mélange ternaire d'HC en fonction du temps sur la zéolithe HY-5.

Tout comme pour la zéolithe HY-100, dans les premiers instants de la phase d'adsorption sur la zéolithe HY-5 (Figure 62-A), le propène est présent à hauteur d'1 molécule pour 5 SC. Le graphique associé indique qu'à ce moment, aucune molécule de toluène et décane n'est présente dans les pores de la zéolithe. A $t = 20$ min (Figure 62-B), une concentration équivalente de toluène et propène (≈ 0.5 molécules/SC) est observée alors que celle du décane n'est que de 0.2 molécules/SC. A saturation (Figure 62-C), une concentration

supérieure de toluène est observée par rapport au décane à environ 1.05 molécules/SC pour l'aromatique contre environ 0.8 pour l'alcane. Cette zéolithe présentant davantage de sites acides, le toluène sera ainsi plus fortement adsorbé et en plus grande quantité par rapport à la zéolithe HY-100 (cf. partie III.1.1). La même observation peut être effectuée pour le propène dont la concentration passe de 0.2 à environ 0.5 molécules/SC avec une stabilisation à $t = 30$ min.

III.2. Effet du rapport Si/Al sur les profils de TPD des HC

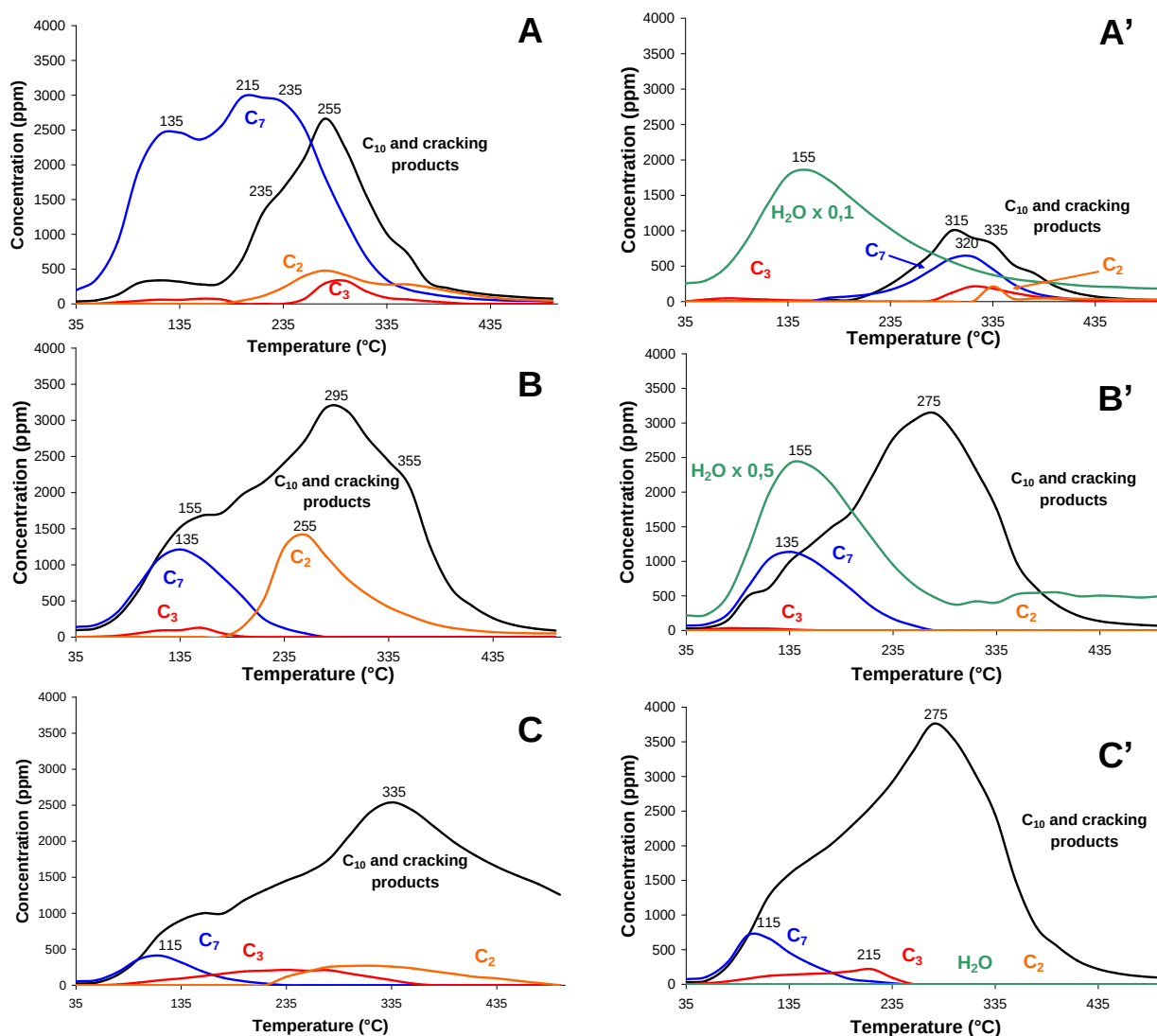


Figure 63: Profils TPD enregistrés sous He à l'issue de l'adsorption du mélange ternaire (1300 ppm C_3 + 600 ppm C_7 + 300 ppm C_{10} dilué dans He). Conditions: 200 mg d'échantillon, débit: 60 mL/min, vitesse de rampe 10°C/min. A- Si/Al = 5, sec. A'- Si/Al = 5, humide. B- Si/Al = 15, sec. B'- Si/Al = 15, humide. C- Si/Al = 100, sec. C'- Si/Al = 100, humide.

III.2.1. Expériences en atmosphère sèche

Une description détaillée des profils TPD a déjà été donnée dans la section II.2 pour la zéolithe HY-100. Seul l'effet du rapport Si/Al sur les profils de TPD sera discuté ici. La Figure 63-A, B et C compare les évolutions du propène, toluène, décane et éthène pour les zéolithes HY-5, HY-15 et HY-100 en fonction de la température. Des données complémentaires sur les quantités émises, la formation de coke et un bilan matière sont données dans le Tableau 21. Globalement, l'effet du rapport Si/Al peut être résumé ainsi:

- Le toluène coadsorbé sur les sites de Lewis (cas de la zéolithe HY-5 et dans une moindre mesure HY-15) désorbe sous la forme d'un nouveau pic à moyenne température (215-235 °C). Le toluène faiblement lié avec les parois ou sur la surface externe correspond au pic de désorption à 115-135°C.
- Le décane est adsorbé plus fortement sur la zéolithe la plus hydrophobe (HY-100), qui est également celle qui contient le moins de sites acides.
- Les productions d'éthène et de coke (Tableau 21) sont toutes deux maximales pour la zéolithe HY-15 (HY-15 > HY-5 >> HY-100), ce qui fait penser que l'éthène est un des précurseurs majoritaire pour la formation de coke.

Zéolithe/HC	C_3		C_7		C_{10}		C_2	Coke**	C_T		
	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*		Q_{des}^*	HC+coke**	%
HY-5	0.13	57	0.60	82	0.39	78	0.079	15.8	8.65	134.1	91
HY-15	0.011	69	0.154	33	0.781	104	0.170	18.3	9.09	147.9	99
HY-100	0.019	105	0.041	24	0.761	64	0.019	3.0	7.99	115.9	63

Tableau 21: Quantités désorbées (Q_{des}) de chaque hydrocarbure en mmol/g ainsi que la quantité de coke et bilan carboné (C_T en mg/g) des zéolithes échangées. (*) quantité en mmol/g, (**) quantité en mg/g.

III.2.2. Expérience en atmosphère humide

La Figure 63-A', B' et C' présente les profils TPD obtenus sous atmosphère inerte après adsorption d'un mélange quaternaire comprenant 1% d'eau comme inhibiteur. La désorption de l'eau adsorbée à 35°C est observée sous forme d'un pic très large centré à 155°C. Les quantités désorbées suivent un ordre logique, considérant le caractère plus ou moins hydrophile des différentes zéolithes: HY-5 > HY-15 >> HY-100 (quasi nulle). Les profils de désorption sur les zéolithes HY-5 et HY-15 sont concordants avec les quantités adsorbées mesurées d'après les courbes de percée (Tableau 20).

Zéolithe/HC	C ₃		C ₇		C ₁₀		C ₂	H ₂ O	C _T	
	Q _{des}	%	Q _{des}	%	Q _{des}	%	Q _{des}	Q _{des}	Q _{des}	%
HY-5	0.023	43	0.058	99	0.134	173	0.012	4.024	1.979	147
HY-15	0.003	11	0.147	46	0.648	91	0	1.000	7.518	80
HY-100	0	-	0.067	25	0.839	89	0	0	8.946	79

Tableau 22: Quantités désorbées (Q_{des}) de chaque hydrocarbure et de l'eau en mmol/g ainsi que le bilan carboné (C_T en mmol éq. C₁/g) des zéolithes échangées.

En conséquence, une modification importante des profils de désorption des HC est observée, notamment pour la zéolithe HY-5. Ainsi, tous les pics relatifs aux interactions les plus faibles entre les HC et la zéolithe (c'est-à-dire les pics basse T°) disparaissent au profit d'un pic large et intense. Les seuls pics de désorption sont observés à moyenne/haute température (vers 320°C). Ce phénomène peut être attribué en partie à des réactions endothermiques relatives à l'évaporation de l'eau (présente sous forme condensée dans les pores), qui peut retarder la désorption des hydrocarbures [41]. De plus, les hydrocarbures résiduels pourraient avoir été réadsorbés sur les sites acides les plus forts, une fois l'eau elle-même désorbée des mêmes sites. La zéolithe HY-15 présente logiquement un comportement intermédiaire vis-à-vis de la désorption des HC.

Pour la zéolithe HY-100, il est également important de noter qu'en présence d'eau, le profil de désorption du décane est décalé vers les basses températures, indiquant bien une diminution de la force des interactions entre le décane et les parois des pores (comme cela a été observé pour les courbes de percée). En revanche, la température de désorption du toluène reste identique alors que l'éthène n'est plus détecté en présence d'eau: la présence d'eau adsorbée sur les sites acides les plus forts limiterait donc les réactions de catalyse acide. La même conclusion peut être faite pour la zéolithe HY-15 où la production d'éthène est fortement diminuée.

Pour résumer, la présence d'eau dans le mélange gazeux a un effet plus ou moins négatif pour l'ensemble des rapports Si/Al, dû à une diminution des capacités d'adsorption. Plus la zéolithe est hydrophobe et moins les effets de l'eau sont marqués. D'un autre côté, en présence d'eau, le principal bénéfice pour les zéolithes hydrophiles, est la suppression de tous les hydrocarbures présentant les forces d'interaction les plus faibles (suppression des pics < 200°C).

IV. Application au "cold-start": adsorption des HC dans les conditions opératoires modèles Diesel

Cette partie, plus applicative, est dédiée au comportement d'adsorption des zéolithes dans des conditions se rapprochant du "cold-start"; c'est-à-dire une rapide montée en température ($v = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) en présence d'une atmosphère réactive composée d'oxygène, d'HC et de différents inhibiteurs. Notre mélange modèle de gaz d'échappement Diesel est constitué de: CO (250 ppm), NO (100 ppm), O₂ (10 %), H₂O (3 %) et des hydrocarbures à hauteur de 6000 ppm (2000 ppm éq. C₁ par hydrocarbure). Il sera appelé **mélange complet** dans la suite du manuscrit.

IV.1. Etude des courbes de percée

IV.1.1. Effet de la présence d'inhibiteurs sur le comportement d'adsorption/désorption de la zéolithe HY-80

a) Effet de CO et NO

Afin de mieux interpréter par la suite les tests "cold-start" (cf. partie IV.3), nous avons d'abord étudié l'influence de certains inhibiteurs potentiels (CO et NO) sur les capacités d'adsorption de la zéolithe HY-80. Ainsi la zéolithe HY-80 a été testée sous un mélange composé de 6000ppm d'hydrocarbures (éq. C₁) et de 250 ppm de CO d'une part et de 6000 ppm d'hydrocarbures (éq. C₁) et de 100 ppm de NO d'autre part. Le débit pour chaque test est resté constant et égal à 250 mL/min. Les courbes de percée du mélange HC+CO et HC+NO, effectuées à l'IJLRA sont représentées respectivement sur les Figure 64-A et Figure 64-B et sont comparées avec les tests effectués à St-Avold dans des conditions quasi-similaires (courbes HC sur la Figure 64).

Les courbes de percées faites à l'IJLRA ont été obtenues au moyen d'un détecteur FID ne permettant pas de différencier les différents hydrocarbures entre eux. C'est pourquoi un spectromètre de masse a été placé en parallèle afin d'identifier la nature de chaque hydrocarbure émis.

Il est intéressant de noter que l'allure générale des courbes de percée reste sensiblement similaire en présence d'inhibiteurs malgré les conditions opératoires différentes employées (VVH et concentration en hydrocarbures, cf. légende Figure 64). Ceci nous permet donc de comparer presque directement les résultats obtenus sous le mélange modèle de gaz d'échappement Diesel avec les tests sans inhibiteur réalisés précédemment. Classiquement, le

propène "perce" quasi immédiatement la zéolithe, puis le toluène et enfin le décane (à partir de $t = 60$ min). Ces résultats sont confirmés par les spectres de masse du toluène et du propène enregistrés en parallèle à la baie d'analyse (Figure 65).

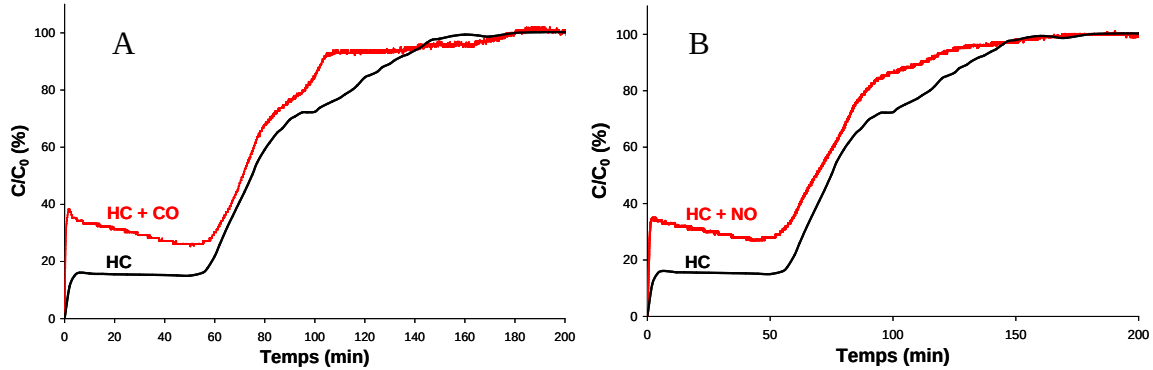


Figure 64: Courbes de percée effectuées des HC sur la zéolithe HY-80; $m = 200$ mg; courbe noire (tests effectués à St-Avold): 11000 ppm HC éq. C_1 , débit 150 mL/min; courbes rouges (tests effectués à l'IJLRA): figure A: 6000 ppm HC éq. $C_1 + 250$ ppm CO; figure B: 6000 ppm HC éq. $C_1 + 100$ ppm NO; débit 250 mL/min.

Les décalages constatés entre les profils avec et sans inhibiteur sont dus essentiellement aux concentrations différentes de propène utilisées dans les différentes expériences.

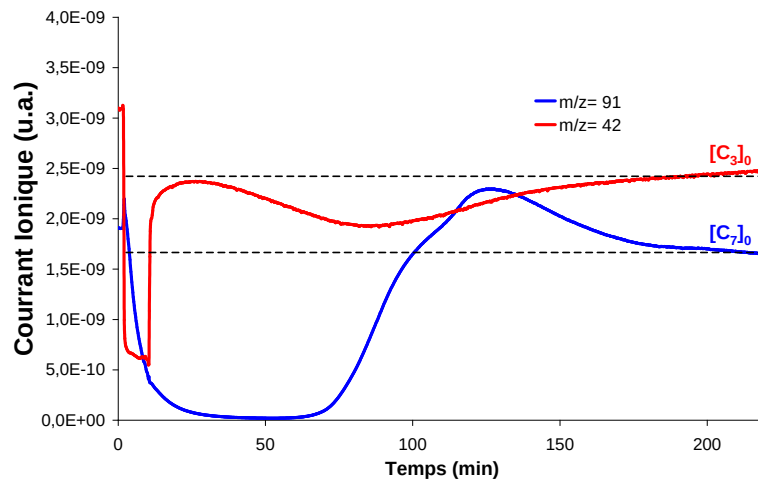


Figure 65: Evolution du courant ionique des masses $m/z = 91$ (toluène) et $m/z = 42$ (propène) en fonction du temps.

Ces courbes de percée (Figure 64) nous permettent également de comparer les capacités d'adsorption en présence et en absence d'inhibiteurs. Pour cela, l'ensemble des capacités d'adsorption présentées dans cette partie sont donc exprimées en mmol équivalent C_1 /g. En absence d'inhibiteur, la zéolithe HY-80 présente une capacité d'adsorption totale en HC éq. C_1 de 14,5 mmol/g alors que l'on obtient respectivement 14,7 et 13,4 mmol/g en

présence de CO et de NO. Il nous est donc possible de conclure (aux erreurs expérimentales près) que les deux inhibiteurs testés n'altèrent pas ou très peu les capacités d'adsorption des hydrocarbures sur la zéolithe HY-80. Ceci est logique considérant qu'il n'y a pas de sites spécifiques (sites cationiques, cf. Chapitre IV) pour l'adsorption de NO et CO dans cette zéolithe.

b) Effet de l'eau

La Figure 66 représente les courbes de percée des zéolithes HY-5 (courbe noire) et HY-80 (courbe rouge) sous un mélange complet. Le Tableau 23 récapitule les capacités d'adsorption des zéolithes HY-5 et HY-80 sous les différentes atmosphères et conditions testées.

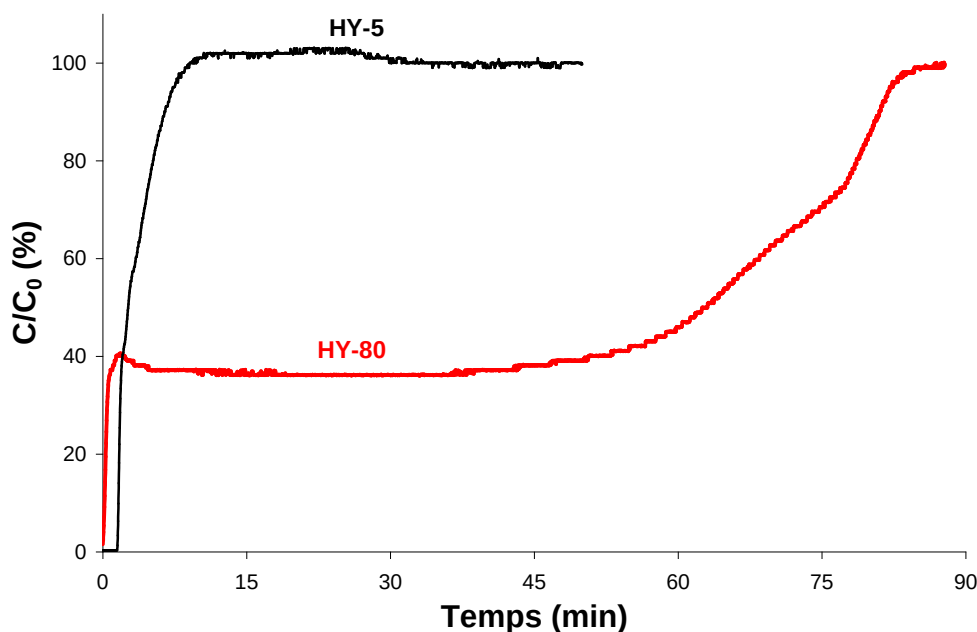


Figure 66: Comparaison des rapports Si/Al en présence du mélange complet; m= 200mg; courbe noire: HY-5, courbe rouge HY-80; Conditions: 6000ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O débit 250 mL/min.

Globalement la zéolithe HY-80 présente quasiment les mêmes profils pour le mélange complet (comprenant 3% d'eau et 10% d'O₂). En revanche, concernant la zéolithe HY-5, les hydrocarbures percent directement en mélange complet pour atteindre un plateau au bout de seulement 10 minutes. Cette percée brutale a des conséquences sur la capacité d'adsorption de la zéolithe HY-5 qui diminue brutalement de **96%** pour passer de 10,6 à 0,4 mmol/g. En ce

qui concerne la zéolithe HY-80, la capacité d'adsorption est également diminuée mais uniquement de 28% pour passer de 14,5 à 10,4 mmol/g.

Zéolithe/Mélange	HC	HC+CO	HC+NO	Mélange Complet
HY-80	14,5	14,7	13,4	10,4
HY-5	10,6	-	-	0,4

Tableau 23: Capacités d'adsorption (en mmol éq. C₁) des HC en fonction de la zéolithe et du mélange réactionnel.

Ces résultats sont en accords avec les tests réalisés précédemment en présence d'eau (cf. partie III) puisqu'une diminution de 87% des capacités d'adsorption de la zéolithe HY-5 avait été observée en passant des HC seuls au mélange HC+H₂O (1%) alors que la zéolithe HY-100 ne présentait qu'une diminution de 19%. Ainsi pour les zéolithes protonées, seule l'eau aura une influence en tant qu'inhibiteur potentiel de l'adsorption des hydrocarbures.

IV.2. Etude des désorptions en température programmée

Après les courbes de percée, une désorption en température programmée sous le mélange complet (6000ppm HC, 100ppm NO, 250ppm CO, 10% O₂ et 3% H₂O) utilisé lors de la phase d'adsorption. Ceci nous permettra d'anticiper le comportement des matériaux lors des tests "cold-start". Pour ce faire nous avons étudié séparément les hydrocarbures émis des produits d'oxydation (CO, CO₂) et des oxydes d'azote (NO_x) afin de simplifier la compréhension de ces tests.

IV.2.1. Emission des hydrocarbures

La Figure 67 présente les désorptions en température programmée sous le mélange complet pour les zéolithes HY-5 et HY-80 avec une rampe de température de 20°C/min. La zéolithe HY-80 présente un pic de désorption à basse température (135°C) ainsi qu'un autre pic très large entre 230 et 430°C. La zéolithe HY-5 présente quant à elle un comportement différent puisqu'une adsorption supplémentaire a lieu entre 30 et 200°C ($C < C_0$) suivie d'un pic de désorption à 260°C. A cet égard, il est connu que la diffusion des HC dans la porosité interne est favorisée par la température, ce qui augmente les cinétiques apparentes d'adsorption [20].

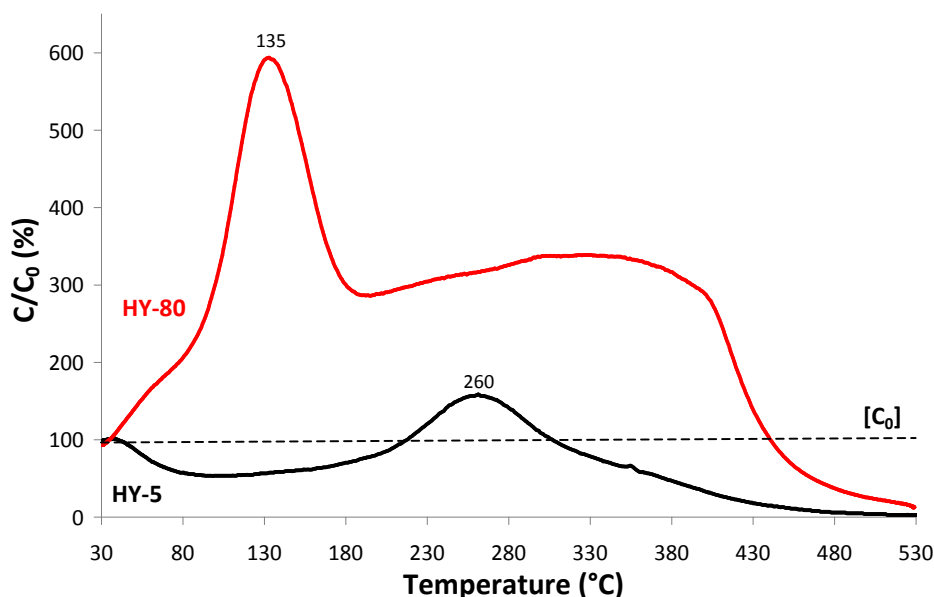


Figure 67: Comparaison des hydrocarbures émis lors de la TPD en fonction du rapport Si/Al; m= 200mg; courbe noire: HY-5, courbe rouge HY-80; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

Le suivi par spectrométrie de masse (non représenté ici) permet d'attribuer le pic à 135°C (zéolithe HY-80) à du toluène. En revanche, le pic large de désorption observé à plus haute température est composé du décane et de différents produits de craquage. Concernant la zéolithe HY-5, le pic à 260°C est composé à la fois de propène, toluène et décane. Ces deux profils semblent être concordants avec ceux obtenus dans la partie II.2 (tests en mélange simple).

Pour ces deux zéolithes, la diminution de la concentration en hydrocarbures à T° > 300-400 °C correspond à une oxydation sous forme de CO et/ou CO₂. Ce point sera abordé dans la prochaine partie.

IV.2.2. Quantification des CO_x

La Figure 68 représente les quantités de CO et CO₂ émises ainsi que le rapport [CO₂]/[CO] pour les zéolithes HY-5 et HY-80. Dans les deux cas, du CO₂ est émis à partir de 330°C parallèlement à une augmentation de la concentration de CO. Néanmoins, les quantités de CO émises sont supérieures pour la zéolithe HY-5. Ceci se retrouve dans le rapport [CO₂]/[CO] puisqu'à 500°C, ce rapport est d'environ 8 pour la zéolithe HY-5 alors que la zéolithe HY-80 produit uniquement CO₂. Ainsi la sélectivité envers le CO₂ augmente avec le rapport Si/Al.

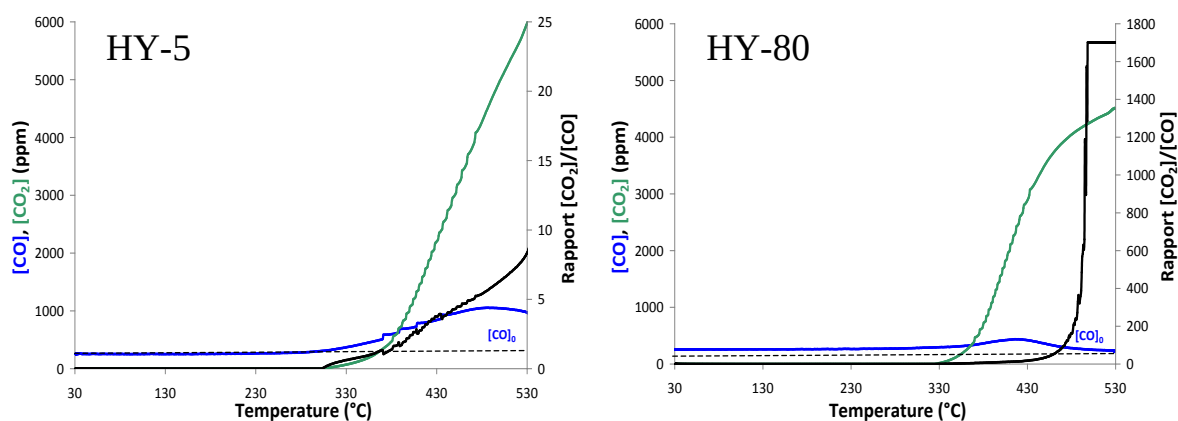
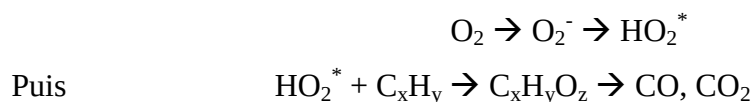


Figure 68: Concentration du CO et CO₂ émis lors de la TPD en fonction de la température en fonction du rapport Si/Al; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20 °C/min.

Les zéolithes avec de faibles rapports Si/Al possédant un plus grand nombre de sites acides, présenteront donc davantage de sites d'adsorption pour l'oxydation des hydrocarbures. Ainsi, il semblerait que les sites acides jouent le rôle de sites actifs dans la combustion des hydrocarbures en adsorbant notamment les hydrocarbures sous forme de carbocation pentavalent [42-44]. L'oxygène peut dès lors oxyder les hydrocarbures adsorbés pour former d'abord des composés oxygénés de type aldéhyde et cétone, puis des CO_x. Un mécanisme d'oxydation proposé par Xu *et al.* [45] a été présenté dans le Chapitre I. Pour résumer, ils proposent la séquence suivante:



Dans notre cas, la zéolithe HY-5 présente bien plus de sites acides de Brønsted que la zéolithe HY-80 (cf. partie I.2.3), ce qui explique pourquoi elle produit relativement plus de CO_x en dépit de capacités d'adsorption plus faibles. Il est néanmoins important de noter qu'une partie minoritaire des CO_x émis provient de la réduction des oxydes d'azote par les hydrocarbures.

IV.2.3. Réduction des oxydes d'azote

La Figure 69-A représente la concentration en NO_x ainsi que le pourcentage de déNO_x (NO transformé en N₂) en fonction de la température respectivement pour la zéolithe HY-5 et HY-80.

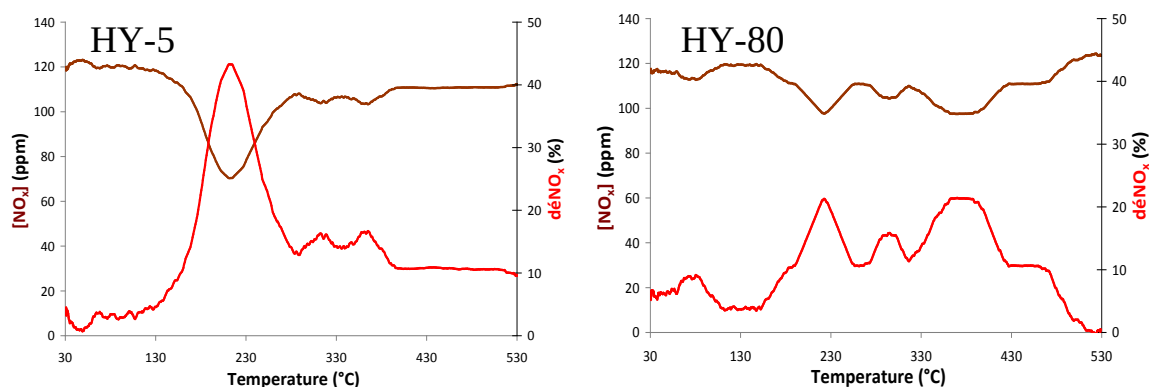


Figure 69: Concentration du NO_x émis lors de la TPD et pourcentage de déNO_x en fonction de la température pour différents rapports Si/Al (A) HY-5 et (B) HY-80; $m = 200\text{mg}$; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. $\text{C}_1 + 250\text{ ppm CO} + 100\text{ ppm NO} + 10\% \text{ O}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, débit 250 mL/min; rampe: 20 °C/min.

On constate pour la zéolithe HY-5, une réduction de 42% des oxydes d'azote en N_2 à 220°C. La zéolithe HY-80 présente quant à elle une fenêtre de déNO_x plus large (200-400 °C) mais le déNO_x reste inférieur à 20%. Au-delà de 400°C, le déNO_x diminue car les réducteurs sont moins disponibles en raison de leur oxydation non sélective par l'oxygène en CO/CO_2 . N_2O n'est jamais observé et aucun pic de NO_2 n'est visible ce qui suggère qu'il est consommé intégralement par les HC réducteurs.

Dans la bibliographie, il a été montré que les zéolithes protonées peuvent avoir une activité non négligeable (quoiqu'en général inférieure aux zéolithes échangées) notamment à basse température [46,47]. Dans notre cas, les pics de déNO_x correspondent approximativement au domaine de désorption des HC fortement liés sur les sites acides. Ces HC peuvent subir des réactions de craquage dont les produits de réaction (alcènes, fragments CH_x) sont connus pour être de bons réducteurs.

IV.3. Tests "cold-start" et étude de la désactivation

Dans cette partie, sont reportés les résultats des tests cold-start (montée directe en température sous mélange complet). La stabilité des zéolithes est étudiée en faisant plusieurs cycles consécutifs.

IV.3.1. Effet du rapport Si/Al

La Figure 70 représente les concentrations des HC, CO_x et NO_x en fonction du temps pour les rapports Si/Al de 5, 15 et 100. Les courbes de gauche (notées HY) représentent l'évolution des produits carbonés (signal FID total) alors que les courbes de droites (notées HY') sont relatives à l'évolution de la concentration des produits azotés.

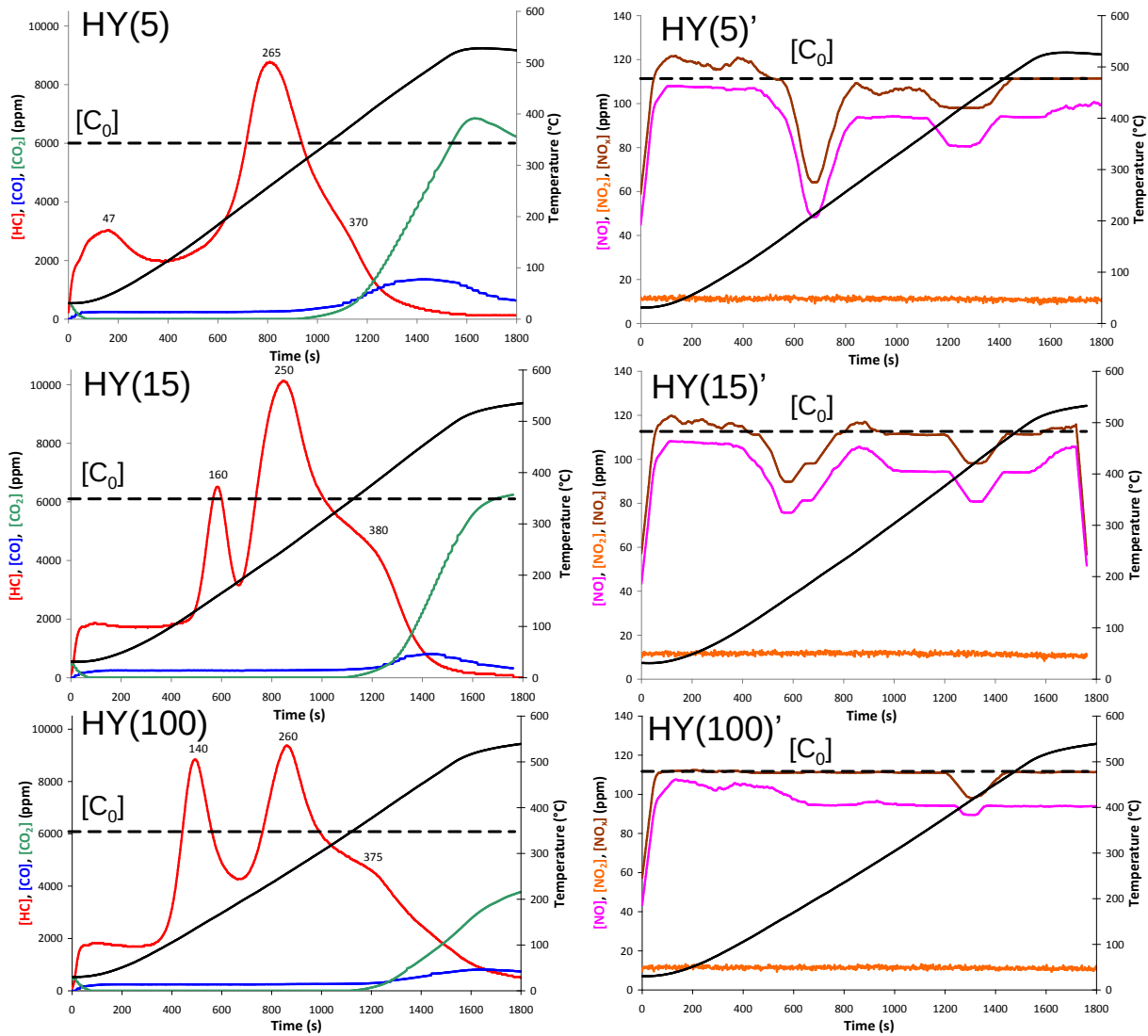


Figure 70: Concentration émises lors d'un test "cold-start" en fonction de la température et du rapport Si/Al; Courbes de gauche: produits carbonés; Courbes de droite: produits azotés; m= 200 mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq; C₁+ 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20 °C/min.

Premièrement, le profil général des hydrocarbures se rapproche de celui observé lors des tests effectués en présence d'eau (cf. partie III). Cependant, des différences subsistent en raison d'une rampe de température différente d'une part (20 °C/min contre 10 °C/min) et à la concomitance des phénomènes d'adsorption et de désorption d'autre part. Les températures de désorption des hydrocarbures et les intensités observées dépendent respectivement de la force du site d'adsorption et de la quantité de sites. La zéolithe HY-5 est la seule zéolithe à présenter un pic de désorption à 47°C attribué au propène (identifié par spectrométrie de masse) adsorbé sur les sites acides. Pour les zéolithes HY-15 et HY-100, le pic de désorption à 140-160 °C est attribué principalement au toluène et au décane faiblement lié avec les parois ou adsorbé sur la surface externe. Le pic observé à environ 260°C sur tous les échantillons (indiquant un site commun d'adsorption probablement localisé dans la supercage de la

zéolithe) correspond majoritairement à du décane désorbé (et également au toluène adsorbé sur les sites de Lewis pour la zéolithe HY-5) alors que l'épaulement à 370°C correspondrait plutôt aux différents produits de craquage émis à haute température.

L'évolution des produits d'oxydation (CO et CO₂) suit la même tendance que dans la partie IV.2.2 avec une diminution de la production de CO₂ en fonction du rapport Si/Al. Le rapport [CO₂]/[CO] passe quant à lui par un maximum pour la zéolithe HY-15 (non représenté ici) avec un rapport = 19. Ce rapport traduit l'équilibre nécessaire entre la quantité et la dispersion (ou la force) des sites acides. Une trop grande quantité de sites acides favorisera la formation de CO (cf. zéolithe HY-5) alors qu'un nombre trop faible de sites acides diminuera la formation de CO₂ (cf. zéolithe HY-100). Les températures initiales d'oxydation vont dans l'ordre HY-5 < HY-15 < HY-100.

Concernant la réduction des oxydes d'azote (Figure 70-HY'), deux températures distinctes de réduction sont visibles: le premier pic est centré vers 200°C (zéolithes HY-5 et HY-15) alors que le second est centré à 420°C (toutes les zéolithes). A la vue des résultats de la Figure 70, il apparaît clairement que le pic de déNO_x vers 200°C est lié à l'acidité du matériau. Les sites acides sont donc dans notre cas des sites actifs pour la réduction des NO_x. Ainsi, en augmentant le rapport Si/Al, la quantité des sites actifs disponibles diminue. Il en découle donc une diminution de la réduction des oxydes d'azote. Un comportement proche a été observé dans le cas où la TPD est effectuée après la phase d'adsorption (cf. partie IV.1.1).

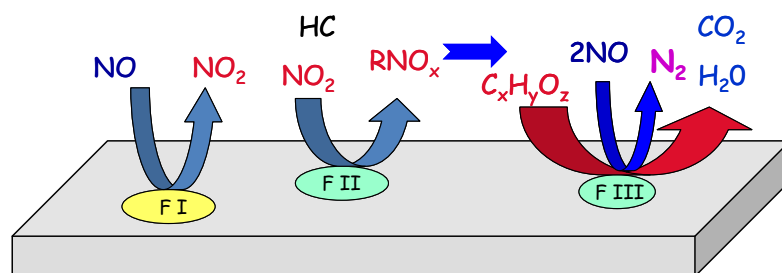


Figure 71: Modèle général de réduction des oxydes d'azotes de G. Djéga-Mariadassou [48].

Les résultats sont interprétés grâce au mécanisme général de réduction des NO_x (appelé également mécanisme trois fonctions de G. Djéga-Mariadassou) représenté sur la Figure 71 [48]. Dans ce mécanisme, la réduction des oxydes d'azote implique d'une part par l'oxydation de NO en NO₂ (fonction I), et d'autre part l'oxydation des hydrocarbures par NO₂ en intermédiaires RNO_x (fonction II). La fonction III consiste finalement en la réduction du

NO formé sur les sites actifs (dans notre cas les sites acides), avec nettoyage des sites par l'hydrocarbure oxygéné formé ($C_xH_yO_z$) par décomposition des RNO_x .

Il est possible de s'interroger sur la nature des HC réducteurs impliqués dans chaque pic de dé NO_x . D'après les TPD effectués sous atmosphère inerte, il est possible que la formation de N_2 vers 200°C implique une réaction de NO_2 avec le toluène fortement lié. Le pic à 430°C impliquerait des réducteurs issus des réactions de craquage (CH_x , éthène, ...) ou encore le CO formé par oxydation partielle.

IV.3.2. Effet du nombre de cycles

La Figure 72 et la Figure 73 représentent les quantités d'HC, CO, CO_2 et NO_x émises en fonction des cycles et de la température respectivement pour la zéolithe HY-5 et HY-80.

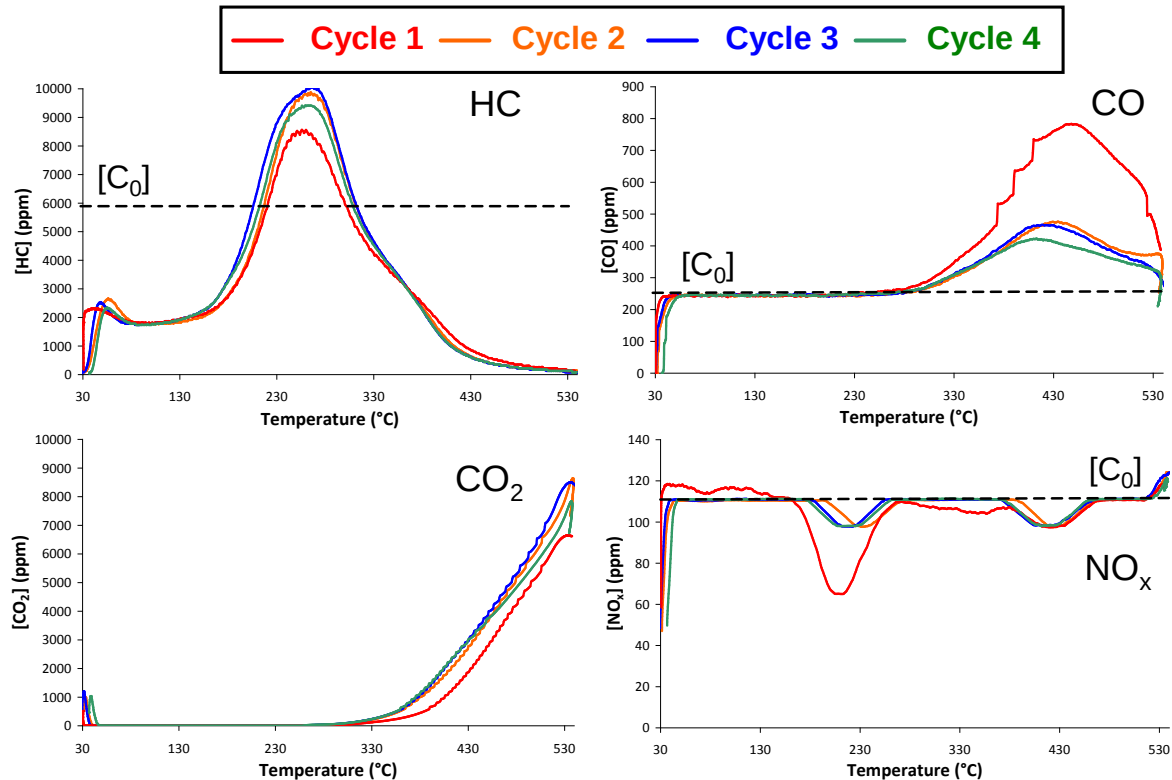


Figure 72: Concentration émises lors de cycles "cold-start" en fonction de la température sur la zéolithe HY-5; $m = 200$ mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C_1 + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O_2 + 3% H_2O , débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

Concernant la zéolithe HY-5, des légères différences de comportement sont observées entre le premier cycle et les cycles suivants. Les températures d'émissions restent quant à elles inchangées au cours des cycles. D'autre part, les émissions d'HC vers 260°C augmentent légèrement alors que l'émission de CO à 430°C diminue fortement. Il semblerait ainsi que l'oxydation partielle des hydrocarbures soit en partie inhibée après le 1^{er} cycle. Ces évolutions

impactent également les émissions de NO_x . On observe ainsi un pic d'environ 50% de déNO_x vers 200°C au cours du premier cycle puis uniquement un pic de 10% pour les suivants.

L'oxydation totale en CO_2 démarre également plus tôt (-30 °C entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle) en raison d'un certain noircissement observé à la fin des cycles cold-start. Il est raisonnable de penser que les évolutions observées après le 1^{er} cycle puissent être attribuées à un cokage partiel des sites acides de Brönsted. Ces sites sont responsables à la fois de l'oxydation partielle des HC et sont le siège de la réduction des NO_x en N_2 .

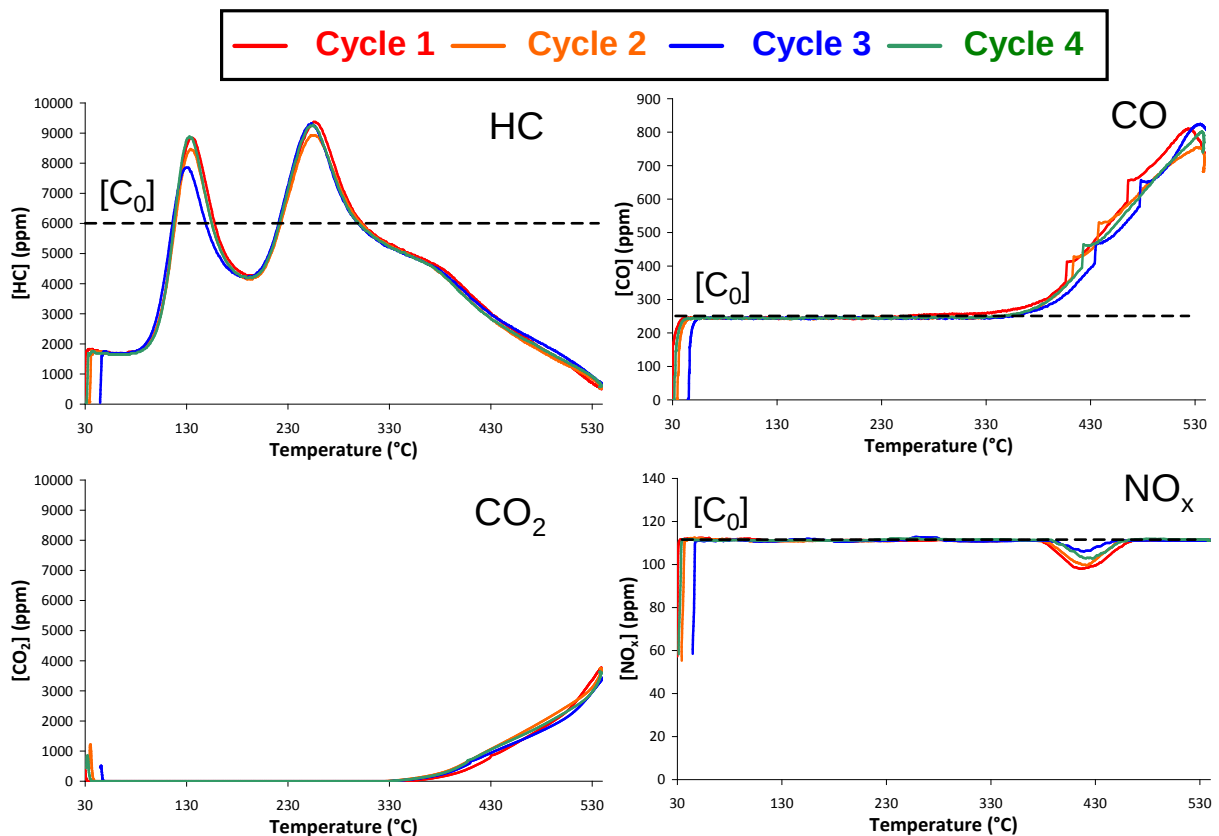


Figure 73: Concentration émise lors de cycles "cold-start" en fonction de la température sur la zéolithe HY-100; m= 200 mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C_1 + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O_2 + 3% H_2O , débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min

La zéolithe HY-100 présente quant à elle des profils quasi-superposables tant sur les températures que sur les quantités émises montrant une meilleure stabilité au cours du temps, même si une diminution de la conversion des NO_x est observée à 430°C.

Ainsi en comparant les deux rapports Si/Al, il semble évident que la présence de nombreux sites acides entraîne d'une part une adsorption plus forte des hydrocarbures mais favorise également les réactions de cokage. Cependant, les effets de la formation de coke restent limités sur les profils d'adsorption/désorption des HC, alors qu'ils impactent plus l'évolution des NO_x et des CO_x .

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif principal d'étudier l'influence du rapport Si/Al de zéolithes de structure faujasite sur les propriétés d'adsorption d'un mélange d'hydrocarbures en atmosphère sèche/humide. La caractérisation des sites acides par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée a montré que:

- Le nombre total de sites acides de Brønsted augmentait logiquement avec la teneur en Al des différentes zéolithes. Par contre, le nombre de sites acides forts est sensiblement similaire pour l'ensemble des échantillons.
- Toutes les zéolithes présentent un nombre non négligeable de sites acides de Lewis (cation Al^{3+} extra-réseau) avec un maximum pour la zéolithe HY-5.

L'étude des mécanismes d'adsorption a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions spécifiques entre les hydrocarbures insaturés (toluène et propène) avec les sites acides quand ceux-ci sont présents en concentration suffisante ($\text{Si/Al} < 15$) dans les supercages. Par contre, le décane est principalement adsorbé via des interactions dispersives (non spécifiques) avec les parois.

Une compétition d'adsorption de type thermodynamique est observée aux rapports Si/Al élevés entre le toluène et le décane en raison d'une forte hydrophobicité et d'une faible acidité pour ce type de zéolithe. Ce phénomène s'accompagne également de limitations cinétiques dues aux gênes mutuelles rencontrées lors de la diffusion des HC dans la porosité interne. De plus, il a été montré que les sélectivités d'adsorption évoluent tout le long du remplissage de la porosité, en raison de caractéristiques diffusionnelles différentes des HC.

Comme attendu, l'eau a un effet particulièrement négatif aux faibles rapports Si/Al, en raison d'une compétition avec les HC sur les sites acides. Les méthodologies employées (courbes de percée multi-constituants + TPD) ont permis d'interpréter de façon détaillée le comportement des différentes zéolithes pendant les tests "cold-start" réalisés en mélange complet (6000 ppm HC éq. C_1 , 100 ppm NO, 250 ppm CO, 10% O_2 et 3% H_2O). Aux faibles rapports Si/Al, moins d'hydrocarbures sont émis aux basses températures ($T < 200^\circ\text{C}$) et plus d'HC sont oxydés en CO_x aux moyennes hautes températures ($T > 350^\circ\text{C}$). De plus, la zéolithe HY-5 présente également une meilleure réduction des NO_x en N_2 (40% vers 200°C).

Références

- [1] M. Sakuth, J. Meyer, J. Gmehlin, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 895-899.
- [2] P.J. Wesson, R.Q. Snurr, Micropor. Mesopor. Mater. 125 (2009) 35-38.
- [3] A. Ilyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Micropor. Mesopor. Mater. 102 (2007) 171-177.
- [4] Z. Sarshar, M.H. Zahedi-Niaki, Q. Huang, M. Eic, S. Kaliaguine, Appl. Catal. B 87 (2009) 37-45.
- [5] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, fourth ed., Elsevier, Amsterdam, London, 2001. pp. 137, 138.
- [6] E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski, In Molecular Sieve Zeolites-I; Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1974. pp 364.
- [7] D.W. Breck, E.M. Flanigen, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968.
- [8] A. Rodriguez, Vib. Spec. 9 (1995) 225-228.
- [9] T. Armaroli, L.J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, Appl. Catal. A 306 (2006) 78-84.
- [10] A. Boréave, A. Auroux, C. Guimon, Micropor. Mater. 11 (1997) 275-291.
- [11] F. Lonyi, J.H. Lunsford, J. Catal. 136 (1992) 566.
- [12] R. Carvajal, P.J. Chu and J.H. Lunsford, J. Catal. 125 (1990) 123
- [13] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, Langmuir 7 (1991) 1695-1701.
- [14] E. P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371
- [15] F. Benaliouche, Y. Boucheffa, P. Ayrault, S. Mignard, P. Magnoux, Micropor. Mesopor. Mater. 111 (2008) 80-88.
- [16] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, Microporous Materials. 3 (1994) 133-14
- [17] Eisuke Yoda, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 1464-1472.
- [18] Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto Micropor. Mesopor. Mater. 21 (1998) 679-686.
- [19] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 1474-1479.
- [20] I. Daems, P. Leflaive, A. Methivier, J.F.M. Denayer, G. Baron in Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications Part 2, Studies in Surface Science and Catalysis, J. Čejka, N. Žilková, P. Nachtigall Ed., Elsevier (2005) ISBN 0444 52083 X.
- [21] N. Herron, D.R. Corbin, Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design (1995) pp 3-42.
- [22] S. Savitz, F. Siperstein, R.J. Gorte, A.L. Myers J. Phys. Chem. B 10 (1998), 6865-6872.
- [23] I. Daems, G.V. Baron, S. Punathanam, R.Q. Snurr, J.F. M. Denayer, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 2191-2197.
- [24] L.A. Clark, G.T. Ye, A. Gupta, L.L. Hall, R. Q. Snurr J. Chem. Phys. 111 (1999) 1209-1224.
- [25] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A-A. Quoineaud, G.D. Pirngruber, J. Am. Chem. Soc. , 134 (2012) 8115-8126.
- [26] B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, Appl. Catal. A 177 (1999) 161-175.
- [27] R. Krishna, J.M. van Baten, Micropor. Mesopor. Mater. 107 (2008) 296-298.
- [28] B. Dupuy, S. Laforge, C. Morais, C. Bachmann, P. Magnoux, F. Richard, Appl. Catal. A 413-414 (2012) 192-204.
- [29] T. Kanazawa, Catal. Today 96 (2004) 171-177.
- [30] G. Calleja, J. Pau, J.A. Calles, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 994-1003.
- [31] J.R. Trudell, Biophysical Chemistry 73 (1998) 7-11.
- [32] Ha-Yeon Lee, Soon-Do Yoon, and Hun-Soo Byun, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 3684-3689.
- [33] D.H. Olson, W.O. Haag, R.M. Logo, J. Catal. 93 (1980) 390.
- [34] H. Nakamoto, H. Takahashi, Zeolites 2 (1982) 67.
- [35] N.Y. Chen, J. Phys. Chem. 80 (1976) 60.
- [36] J.N. Kondo, M. Iizuka, K. Domen, F. Wakabayashi, Langmuir 13 (1997) 747.
- [37] T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arasaki, Y. Kawakami, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 1771.
- [38] N.R. Burke, D.L. Trimm, R.F. Howe, Appl. Catal. B 46 (2003) 97-104.
- [39] T. Kitagawa, T. Tsunika, K. Iwayama, Micropor. Mater. 7 (1996) 227.
- [40] I. Daems, P. Leflaive, A. Methivier, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, Micropor. Mesopor. Mater. 96 (2006) 149-156.
- [41] T.H. Yeon, H.S. Han, E.D. Park, J.E. Yie, Micropor. and Mesopor. Mater. 119 (2009) 349-355.
- [42] J. Warnatz, Pure Appl. Chem., 72 (2000) 2101-2110.
- [43] B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, Appl. Catal. A: Gen. 177 (1999) 161-175.
- [44] S. Jolly, J. Saussey, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, E. Benazzi, Appl. Catal. A: Gen 156 (1997) 71-96.
- [45] Jiang Xu, Barbara L. Mojet, Jan G. van Ommen, Leon Lefferts, J. Catal. 232 (2005) 411-423.

-
- [46] R. Bartolomeu, M. Foix, A. Fernandes, M. Tatouliau, M.F. Ribeiro, C. Henriques, P. Da Costa, Catal. Today 176 (2011) 234-238.
- [47] R. Bartolomeu, Thèse de doctorat, NOx Selective Catalytic Reduction in Biofuel Powered Vehicles, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6 (2013).
- [48] G. Djéga-Mariadassou, M. Boudart, J. Catal. 216 (2003) p. 89.

ÉTUDE DE L'IMPACT DU CATION SUR LES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION ET LA RÉACTIVITÉ DE LA ZÉOLITHE Y

Introduction

Le chapitre précédent portait sur l'étude de l'adsorption des HC dans la structure faujasite (zéolithes HY avec des rapports Si/Al différents) ainsi que sur différents paramètres expérimentaux (composition du mélange d'HC, tests "cold-start"). En dépit de capacités d'adsorption élevées, les zéolithes Y sous forme protonée présentent cependant certains inconvénients : (i) une sélectivité d'adsorption nettement en faveur du décane et du toluène pour des rapports Si/Al élevés ; (ii) une forte affinité pour l'eau aux faibles rapports Si/Al ; (iii) des températures de désorption des HC insuffisantes pour une oxydation totale des HC désorbés par le DOC (cas de l'application "cold-start"). La stratégie employée dans le cadre de ce chapitre est donc de modifier le cation compensateur (par échange ionique ou par imprégnation) afin de modifier les propriétés physico-chimiques de la zéolithe et ainsi modifier les interactions entre les sites d'adsorption et les hydrocarbures insaturés. Le principal avantage de l'introduction d'espèces métalliques réside en la possibilité de créer des interactions supplémentaires avec les hydrocarbures d'une part, et un risque moins important de cokage d'autre part (dû à une diminution de l'acidité de Brönsted).

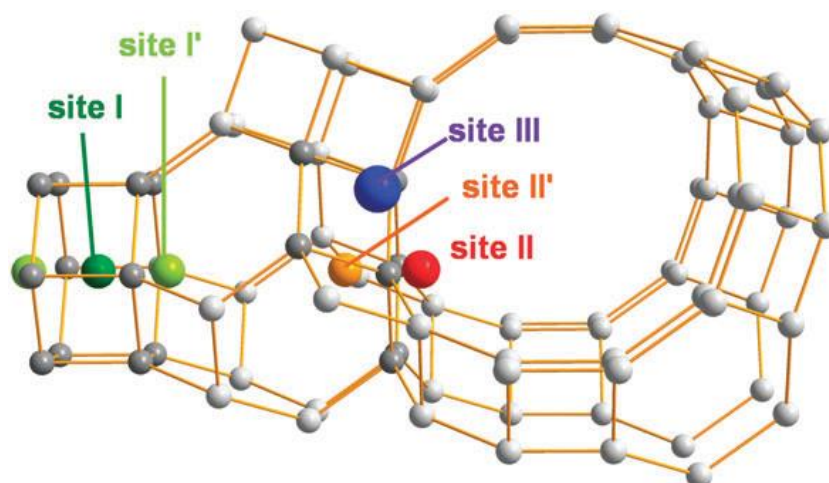


Figure 74: Représentation cristallographique de la zéolithe Y (structure FAU). De gauche à droite: fenêtre D6R, cage sodalite puis supercage [1].

Pour rappel, la zéolithe Y, de structure FAU, est constituée de trois types d'éléments interconnectés (Figure 74):

- **La cage sodalite** qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui du prisme hexagonal y menant de 0,22 nm.
- **Le prisme hexagonal** qui fait la liaison entre les cages sodalites: il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées pour un diamètre de 0,22 nm.
- **La supercage** qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante-huit sommets et est relié à 4 autres supercages. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et les fenêtres dodécagonales y menant un diamètre de 0,74 nm.

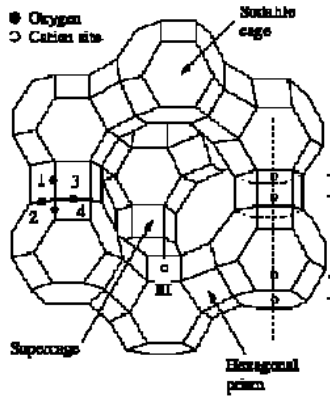
	Site Cationique	Localisation des sites	
		Cavité	Définition
	Site I	Prisme Hexagonal	Au centre du prisme.
	Site I'	Cage sodalite	Face à la fenêtre hexagonale donnant sur le prisme hexagonal.
	Site II'		Près de la fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
	Site J		Au centre de la cage.
	Site II	Supercage	Au centre de la fenêtre hexagonale que relie la cage sodalite à la supercage.
	Site II*		Près de la fenêtre hexagonale donnant sur la cage sodalite.
	Site III		Près d'une fenêtre carrée encadrée par deux autres fenêtres carrées.
	Site IV		Au centre de la cage.
	Site V		Au centre de la fenêtre dodécagonale.

Tableau 24: Localisation des cations compensateurs de charge dans la faujasite [2].

Les cations compensateurs de charges peuvent être localisés dans les différentes cavités ou au niveau des fenêtres de ces cavités (Figure 74, Tableau 24). Le nombre de cations et donc le taux d'occupation des différents sites vont dépendre de la quantité d'aluminium (via le rapport Si/Al) de la zéolithe et de sa charge (valence). Mais, même dans le cas de zéolithes riches en aluminium comme les zéolithes X, le nombre de sites disponibles pour accueillir les

cations est largement supérieur au nombre d'équivalents cationiques en terme de charges nécessaires pour maintenir la neutralité du système [2,3]. Tous les sites d'accueil ne seront donc pas occupés et le système tendra à minimiser son énergie, d'où des occupations partielles ou totales des sites disponibles selon leur nature. Typiquement, pour les faujasites sodiques, quand le rapport Si/Al diminue et que le nombre de cations augmente, les sites II sont prioritairement et intégralement occupés, puis les sites I se remplissent si besoin est après déshydratation de la zéolithe.

Dans cette étude, nous avons cherché à mesurer l'effet de l'incorporation des différents cations ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Cs^+ , Pt^{2+} , $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) sur les caractéristiques d'adsorption/désorption des HC. Ces cations ont été sélectionnés pour influencer la sélectivité d'adsorption des HC [4,69] (notamment pour les insaturés) mais aussi pour leur activité reconnue dans les réactions rédox. En présence d'atmosphères contenant O_2 et/ou des NO_x , ils pourront donc être utiles pour convertir les HC dans leurs produits d'oxydation [5-9] ou encore réduire les NO_x en présence des HC imbrûlés (qui joueront alors le rôle de réducteurs). Le chapitre est organisé comme suit :

- Dans une première partie sont reportées les caractérisations structurales (porosimétrie, DRX) et chimiques (IR de la pyridine adsorbée) des zéolithes modifiées mais également les caractérisations relatives à l'état électronique des cations insérés (spectroscopie UV/Vis en réflexion diffuse, IR du CO et NO adsorbé).
- Dans un deuxième temps, une étude de l'adsorption en mélange ternaire (propène, toluène, décane) sans inhibiteur a été réalisée avant d'étudier la désorption sous différentes atmosphères (He, He/ O_2 ou He/ NO/O_2).
- Dans une dernière partie, les résultats des tests de "cold-start" en présence de différents inhibiteurs potentiels seront décrits.

I. Caractérisation des zéolithes modifiées

La méthode d'incorporation des différents cations (échange ou imprégnation) dans la zéolithe de la zéolithe HY (rapport Si/Al = 5) a été décrite dans le Chapitre 2.

En fonction des métaux, deux méthodes de préparation ont été employées: (i) l'imprégnation à humidité naissante pour Pt, Ce et Cs; (ii) l'échange ionique pour Cu. Concernant l'échange ionique, il a été réalisé à 75°C sous reflux pendant 2 heures.

Deux échanges successifs ont été réalisés dans les mêmes conditions pour la zéolithe au cuivre (Cu-4.7/Y et Cu-9.5/Y) afin d'étudier l'impact de la teneur en cation métallique sur l'adsorption/désorption des HC. Un échange préalable avec Na⁺ a été réalisé avant échange ou imprégnation respectivement avec les sels de Cu²⁺ et Ce³⁺. Le Tableau 7 rassemble les sels précurseurs employés, la méthode de préparation ainsi que le pourcentage massique de chaque cation métallique. Après modification, les zéolithes ont été séchées sous vide à 70°C pendant 24 heures puis calcinées sous atmosphère inerte à 500°C pendant 4 heures.

Dénomination	Pt-3/Y	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Cu-4,7/Y	Cu-9,5/Y
Phase Active	Pt ²⁺	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	Cs ⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺	Cu ⁺ /Cu ²⁺
Sel précurseur	PtCl ₂	Ce(NO ₃) ₃	CsCl	CuAc	CuAc
Méthode de préparation	Imprégnation à humidité naissante			Echange ionique	
% massique _(th.)	3	3	3	4,7	9,5

Tableau 25: Zéolithe HY-5 échangée avec différents sels précurseurs.

1.1. Caractérisations texturales et structurales

1.1.1. Porosimétrie à l'azote (adsorption de N₂ à 77K)

Après imprégnation ou échange ionique, une diminution des caractéristiques porosimétriques est en général observée. D'une part, ceci peut indiquer que la porosité interne est affectée par la présence de cations et/ou de particules présentes en bouche de pores. D'autre part, une diminution de la taille moyenne des pores corrélée à une diminution du volume microporeux, indiquerait un remplissage des cages par les espèces métalliques (sous forme de cation, cluster ou d'oxyde). De plus, une augmentation de la surface externe peut témoigner d'une agglomération des particules zéolithiques ou encore la formation de petits nanocristallites formés après imprégnation des sels métalliques. Ainsi, dans le Tableau 26 sont présentés les surfaces spécifiques, microporeuses et externes ainsi que le volume total et le volume microporeux mesurés pour chaque échantillon.

On remarque que les surfaces spécifiques et microporeuses ainsi que les volumes microporeux diminuent plus ou moins fortement après échange ou imprégnation. D'une

manière générale, les diminutions de la surface microporeuse et du volume microporeux peuvent être expliquées par le blocage partiel du réseau poreux de la zéolithe HY-5 en raison du nombre important d'ions ou de clusters à proximité des fenêtres dans les cages ou encore en bouche de pore [10]. Ces effets sont logiquement plus marqués avec les "gros" cations (Pt, Cs) en raison de l'encombrement stérique. Il convient de signaler que les échantillons préparés par imprégnation des sels de Pt, Cs et Ce semblent plus affectés que ceux obtenus par échange ionique (zéolithe Cu-4.7/Y échangée 1 fois avec 0.05 M CuAc à partir de la forme NaY).

La diminution de surface spécifique de près de 40 % ainsi que l'augmentation importante de la surface externe pour la zéolithe imprégnée par le sel de Ce(III) trouve probablement son origine dans la production de nanocristallites de CeO₂ pendant l'étape de calcination. Pour cet échantillon, l'isotherme d'adsorption (non représenté ici) présente un profil mixte de type I + II (classification IUPAC) différent des autres zéolithes (type I), en accord avec l'existence d'une phase supplémentaire non poreuse.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro.} (m ² /g)	S _{ext.} (m ² /g)	V _{tot.} (cc/g)	V _{micro.} (cc/g)	D _{moy.} (Å)
HY-5	756	695	61	0.341	0.256	11.655
Pt-3/Y	660	596	64	0.323	0.235	11.133
Cs-3/Y	657	562	95	0.337	0.216	11.192
Cu-4.7/Y	744	694	50	0.336	0.263	11.643
Cu-9.5/Y	615	552	63	0.311	0.211	11.606
Ce-3/Y	713	429	284	0.473	0.173	11.140

Tableau 26 : Surfaces spécifiques et volumes des pores calculés à partir des méthodes BET et t-plot. V_{tot} représente le volume à P/P₀=0,97. D_{moy.} représente le diamètre moyen des pores calculé par DFT.

Pour l'échantillon Cu-9.5/Y échangé 2 fois, les diminutions du volume microporeux et de la surface spécifique par rapport à HY-5 et Cu-4.7/Y pourraient en partie s'expliquer par la formation d'entités moins dispersées lors du deuxième échange. Au-delà de 100% d'échange, des auteurs ont remarqué une accumulation de cuivre dans les supercages pouvant mener à une diminution du volume microporeux et de la surface spécifique [11]. Le diamètre moyen des pores a été calculé par DFT selon un modèle d'adsorption d'azote sur la silice à 77K (pores cylindriques/sphériques, NLDFT, branche d'adsorption). Les résultats rassemblés dans le Tableau 26 indiquent que les échantillons préparés par imprégnation (Ce-3/Y, Cs-3/Y et Pt-3/Y) présentent une diminution un peu plus importante de la taille des pores par rapport aux zéolithes ayant subi un échange ionique (Cu-4.7/Y et Cu-9.5/Y). Des informations

supplémentaires seront obtenues grâce aux autres techniques de caractérisation présentées dans les parties suivantes.

1.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans ce chapitre pour obtenir des informations sur: (i) la cristallinité des zéolithes après modification afin de constater ou non une dégradation de la charpente; (ii) le paramètre de maille. Une diminution peut indiquer que des atomes d'Al ont été extraits de la structure en raison de la longueur de liaison plus grande de Al-O (1.73 Å) par rapport à Si-O (1.62 Å); une augmentation peut en revanche indiquer l'échange effectif du cation avec un proton ou un atome de sodium; (iii) la présence d'autres phases permettant ainsi de vérifier la présence de particules métalliques (ex: Pt⁰) à l'intérieur ou à l'extérieur des cristallites.

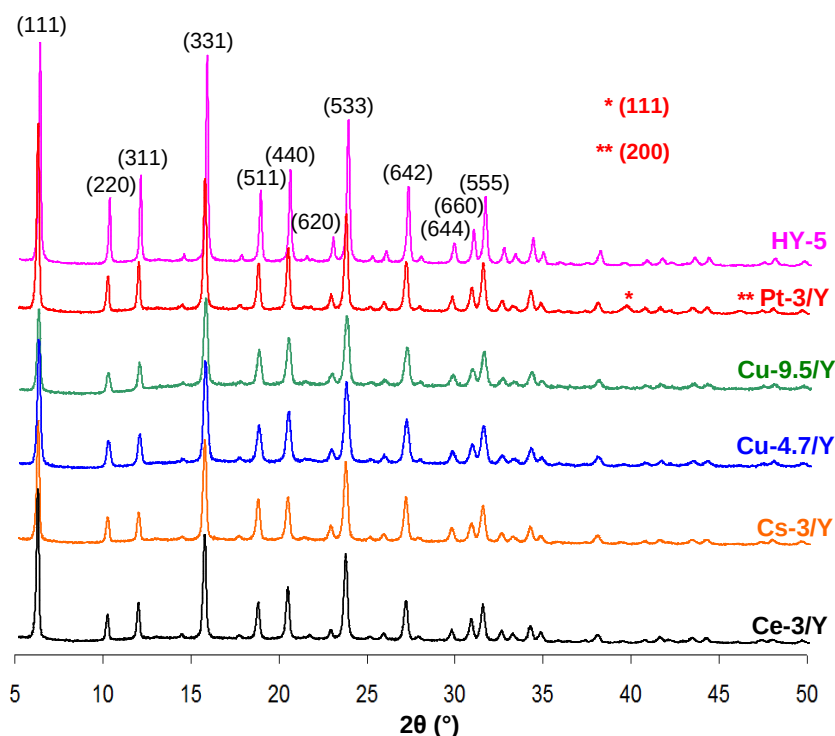


Figure 75: Diffractogrammes enregistrés pour les différents cations incorporés.

Ainsi, les diffractogrammes obtenus pour la zéolithe parent HY-5 et les différentes zéolithes modifiées sont présentés sur la Figure 75. Pour cette série d'analyses, les échantillons ont uniquement subi une calcination à 500°C sous air (aucun traitement préalable à l'analyse n'a été effectué).

Le diffractogramme de la zéolithe parent présente les pics caractéristiques de la structure Faujasite (FAU) (ICDD #01-074-1192) comme ceux reportés dans la bibliographie [12,13]. Ainsi, la plupart des diffractogrammes des zéolithes modifiées ne présentent pas de pics supplémentaires, révélant l'absence de nouvelles phases à l'extérieur de la zéolithe. Cependant, il a été remarqué dans la bibliographie que comme les pics de diffraction de l'oxyde CeO₂ étant proches de ceux de la zéolithe parent, il n'était ainsi pas possible de les discerner distinctement [14]. Seul le diffractogramme de la zéolithe Pt-3/Y présente deux pics de diffractions à 39,8° et 46,2° (2θ) correspondant respectivement aux plans (111) et (200) du platine métallique. La taille des cristallites de Pt° a été estimée par la formule de Debye-Scherrer [15]. Ainsi, les nanocristallites d'une taille de 87 nm ne peuvent pas être localisés dans les fenêtres dodécagonales mais plutôt sur la surface externe de la zéolithe. Cependant, comme cela sera discuté ultérieurement dans ce chapitre, une partie du platine peut se trouver sous forme cationique sur les sites d'échanges.

Dans le Tableau 27, sont reportés les paramètres de maille ainsi que les cristallinités de chaque échantillon en prenant la zéolithe parent comme référence (cristallinité de 100%):

Zéolithe	HY-5	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Pt-3/Y	Cu-4.7/Y	Cu-9.5/Y
Cristallinité (%)	100	63	51	78	53	37
Paramètre de maille a₀ (Å)	24,73	24,99	25,03	24,86	25,07	25,03

Tableau 27: Cristallinité (%) par rapport à la zéolithe parent (HY-5) et paramètre de maille (a₀) des zéolithes échangées.

L'incorporation d'espèces métalliques dans la charpente de la zéolithe HY-5 entraîne également une diminution plus ou moins importante de la cristallinité, allant de 22 (Pt-3/Y) à 63 % (Cu-9.5/Y). Il est possible de constater que les zéolithes modifiées par imprégnation à humidité naissante (Pt, Cs, Ce) présentent un taux de cristallinité plus élevé que celles préparées par échanges ioniques successifs (Cu-4,7/Y et Cu-9,5/Y). Il est connu que la nature du cation échangeable et les conditions employées peuvent affecter la structure de la zéolithe durant le processus d'échange [16,24,52]. Généralement, en solution aqueuse, les cations sont échangés ou imprégnés via un complexe $[M(H_2O)_n]^{x+}$, M étant le cation métallique. Ces complexes sont trop larges pour diffuser à travers les fenêtres hexagonales, mais peuvent entrer dans les supercages et s'échanger au niveau du site S_{II} [17,18]. Au fur et à mesure de la déshydratation du complexe, le diamètre cinétique diminue et le cation métallique peut diffuser à travers les fenêtres hexagonales. Une redistribution des cations métalliques sur les sites d'échange a lieu et les sites I, I' et II sont occupés. Néanmoins, il arrive que les

complexes hydratés parviennent à entrer dans les fenêtres hexagonales menant à la destruction de la structure (par désalumination) ainsi qu'une perte de cristallinité [16]. Il est également possible de constater dans le Tableau 27 que le paramètre de maille augmente après incorporation de cations métalliques. En effet, l'incorporation de cations métalliques dans les zéolithes peut avoir lieu au sein même de la structure (et non sur les sites d'échanges), modifiant légèrement la longueur du paramètre de maille [19-21]. Concernant les zéolithes modifiées par imprégnation, une augmentation plus significative est observée pour le césium en raison de son important diamètre cinétique (Cs^+ : 3.4 Å) par rapport aux autres métaux (Ce^{3+} : 2.04 Å et Pt^{2+} 1.60 Å) [22,23]. Les cations Cu^+ et Cu^{2+} possèdent les diamètres cinétiques les plus petits avec respectivement 1.54 et 1.46 Å [23]. Néanmoins, ces échantillons étant modifiés par échange ionique, la probabilité de remplacer un atome Al^{3+} par un cation métallique est supérieure [19, 24,52].

Il est intéressant de noter que le diamètre cinétique de l'ion Cs^+ est supérieur à l'ouverture de la fenêtre hexagonale menant aux cages sodalites et aux prismes hexagonaux (2.2 Å). Il semblerait ainsi logique que les cations Cs^+ soient localisés sur les sites d'échanges S_{II} (dans la supercage). Or en appliquant un traitement thermique supérieur à 450°C, il a été montré par différentes techniques cristallographiques que ces cations étaient capables de migrer à travers les fenêtres hexagonales pour atteindre les sites d'échanges S_{I} et S_{I}' (Figure 74) [18,25].

1.1.3. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

La spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse apporte des informations à la fois sur le degré d'oxydation des cations mais également sur leur coordination. Il est à noter cependant que certaines transitions ne sont pas visibles (ex: transition d-d pour Cu^+) [17]. La Figure 76 représente les spectres UV-Visible obtenus pour les différentes zéolithes échangées. Lors de ces analyses, la zéolithe parent a été utilisée comme référence afin de considérer uniquement les absorptions causées par les entités métalliques incorporées par échange/imprégnation.

La zéolithe imprégnée par le sel de césium ne présente quasiment pas d'absorption dans le domaine UV et aucune dans le domaine visible. Il a été remarqué dans la bibliographie que pour les zéolithes déshydratées, le site d'échange le plus favorable pour les cations Cu^{2+} était le site I' en raison d'une meilleure stabilisation de la charge (oxygène voisin) et d'une symétrie particulière comparé aux sites I et II' [41].

En revanche, concernant les zéolites échangées au cuivre, deux zones distinctes d'absorption sont visibles. La première zone de très faible intensité vers 800 nm correspond à une transition d-d du cation Cu^{2+} isolé [17,26,27], confirmée par la couleur bleutée des échantillons échangés au cuivre. La seconde zone de forte intensité et centrée vers $\lambda = 210\text{nm}$ et correspondrait à un transfert de charge du ligand (O^{2-} de structure) vers le métal (CTLML) sans pouvoir faire de distinction entre le Cu^+ et le Cu^{2+} .

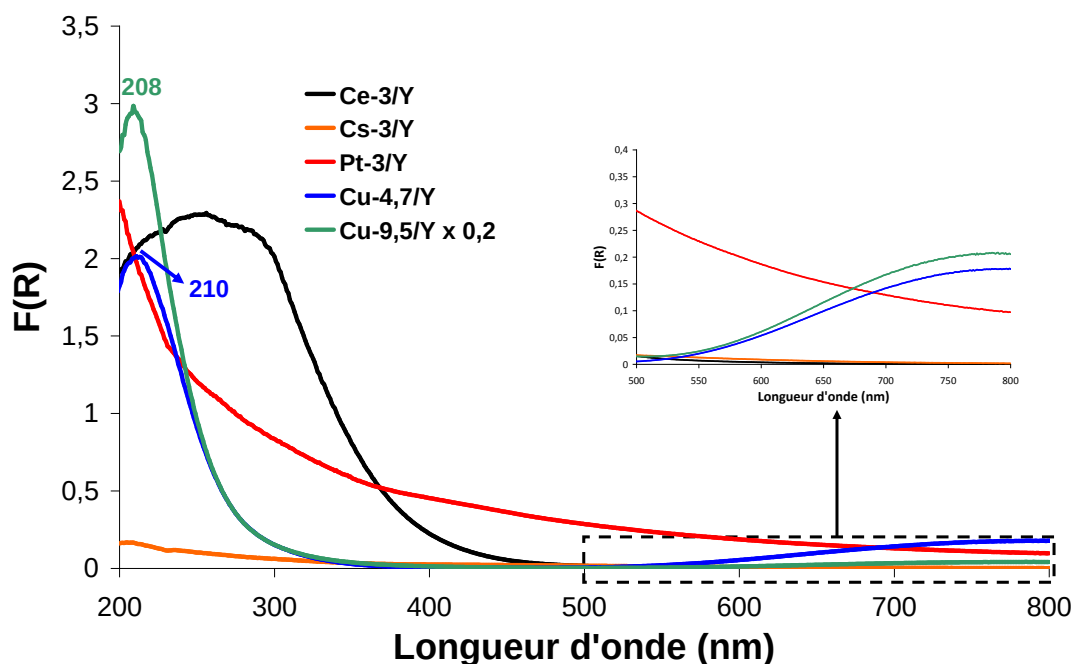


Figure 76: Spectres UV-Vis enregistrés en réflexion diffuse pour les différents cations échangés.
Référence: zéolithe parent: HY-5

Le spectre de la zéolithe Pt-3/Y (couleur grise) présente seulement une absorption large dans le domaine 200-800 nm. Cette bande semble être attribuée par certains auteurs à la résonance plasmon de surface associée aux nanoparticules de platine réduit [28,29]. Les bandes d'absorption spécifiques liées aux espèces Pt^{2+} (650-750 nm) et Pt^{4+} (425-475 nm) n'ont pas été observées.

Enfin concernant la zéolithe Ce-3/Y (couleur jaune), une bande large d'absorption est observée entre 200 et 400 nm et l'allure générale du spectre correspond avec ceux rencontrés dans la bibliographie pour l'oxyde de cérium CeO_2 [30-32]. Le transfert de charge du ligand (O^{2-}) vers le métal (Ce^{4+}) contenu dans CeO_2 requiert plus d'énergie dans le cas où Ce^{4+} est tétracoordonné que lorsqu'il est hexacoordonné [33]. Wangcheng *et al.* [34] ont également observé une bande centrée à 310 nm pour une silice mésoporeuse MCM-48 dopée au Ce^{4+} et une bande à 405 nm correspondant au Ce^{4+} dans une position hexacoordonnée. La présence

de CeO₂ semble ainsi confirmée à la fois par porosimétrie à l'azote (augmentation de la surface externe, isotherme d'adsorption spécifique aux matériaux non poreux) et par le profil spectral observé en UV-Vis.

1.1.4. Spectroscopie infrarouge (DRIFTS) du CO adsorbé

La spectroscopie infrarouge à réflexion diffusion (DRIFTS) du CO adsorbé peut donner des informations à la fois sur l'état électronique et la spéciation des espèces métalliques mais aussi sur leur réductibilité relative et les interactions avec le support. Néanmoins, concernant la zéolithe échangée au cuivre, à température ambiante, seules les espèces Cu⁺ peuvent être caractérisées par adsorption de CO. Les attributions des principales bandes du CO adsorbé sur le platine et le cuivre sont résumées dans le Tableau 28.

D.O	Pt-3/Y				Cu-4.7/Y & Cu-9.5/Y			
	Spéciation	ν (cm ⁻¹)	Local.	Réf.	Spéciation	ν (cm ⁻¹)	Local.	Réf.
0	Pt ⁰ - CO	≥2100	Surf. Ext.	35,44,45	Cu ⁺ - CO 2162 Site S _{II} 11, 32, 2145 Site S _{II'} 41-43			
+I								
+II	Pt ²⁺ - CO	2154	Site S _{II}	42,44,36				
	Pt ²⁺ - (CO) ₂	2133/2124						
+IV	Pt ⁴⁺ - CO	2191	Sites S _I , S _{II}	44,45				

Tableau 28: Fréquences obtenues après adsorption de CO (1000 ppm) sur les zéolithes modifiées à 30°C à pression atmosphérique.

Ainsi, la Figure 77 représente respectivement l'évolution temporelle des spectres DRIFTS correspondant aux zéolithes Cu-4.7/Y, Cu-9.5/Y et Pt-3/Y en présence d'un flux gazeux de 1000 ppm de CO à 25 °C. Avant analyse, les échantillons ont été prétraités sous atmosphère inerte à 400°C. Ces conditions d'activation ont été utilisées pour imiter celles utilisées lors des courbes de percée présentées dans une partie suivante. Les spectres des zéolithes traitées au Cs et Ce ne sont pas exploitables ici en raison de la très faible adsorption de CO à température ambiante.

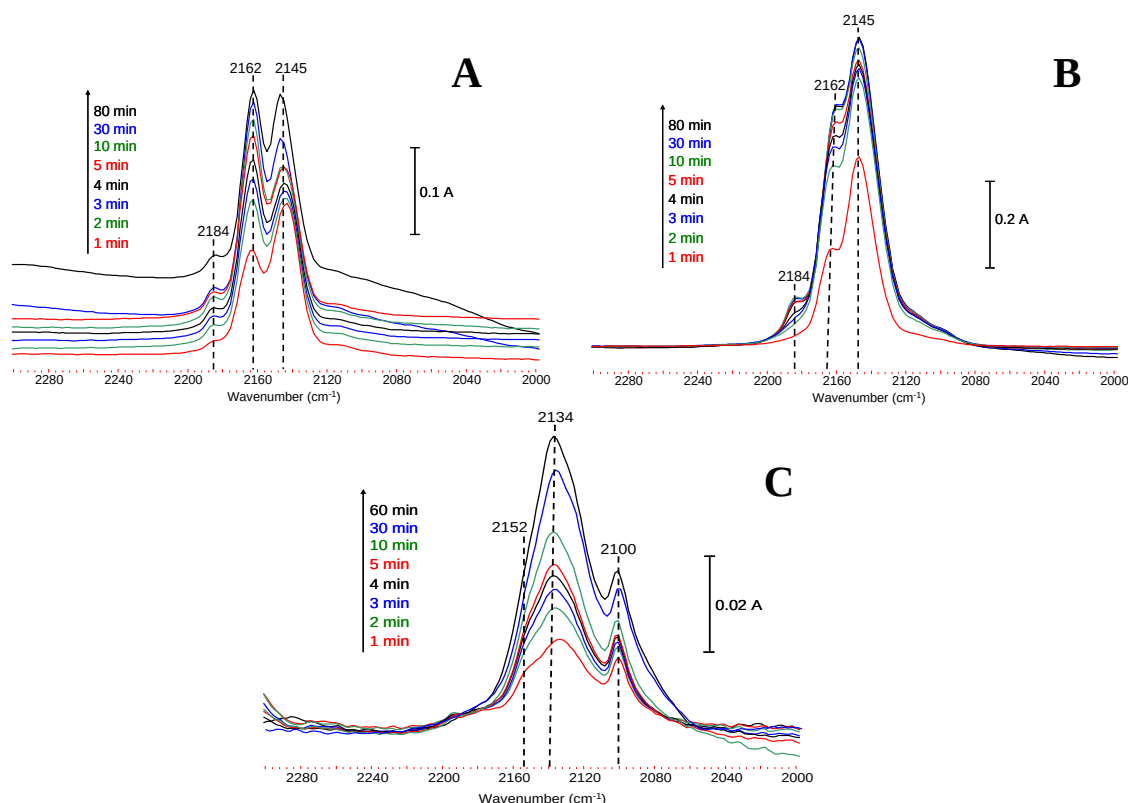
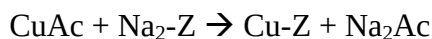


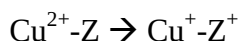
Figure 77: Spectres DRIFTS du CO adsorbé sur (A) Cu-4.7/Y, (B) Cu-9.5/Y, (C) Pt-3/Y.

L'introduction d'un sel de cuivre en solution mène généralement à un complexe hexa hydraté $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui sera considéré comme l'espèce réellement située sur les sites d'échange. En déshydratant le matériau, le complexe perd progressivement des molécules d'eau pour obtenir finalement des cations isolés Cu^{2+} qui sont ainsi capables de pénétrer à l'intérieur des cages sodalites [17,37]. Il est cependant important de prendre en compte les différents paramètres susceptibles de modifier l'état d'oxydation du cation. Ainsi, l'échange ionique conduira exclusivement à l'introduction du cuivre dans un degré d'oxydation Cu(II) suivant la réaction suivante où Z représente la structure zéolithique:



La formation du cation Cu(I) peut trouver son origine de plusieurs phénomènes [17,38,39]:

- Réduction par les acétates résiduels utilisés pour l'échange avec l'augmentation de la température.
- Auto-réduction des cations Cu^{2+} avec la structure de la zéolithe lors d'une calcination sous atmosphère inerte suivant la réaction:



Où Z et Z^+ représente la structure zéolithique et sa forme oxydée.

➤ Réduction des espèces Cu^{2+} en présence de CO.

Les Figure 77-A et Figure 77-B représentent les profils typiques du CO adsorbé sur des zéolithes Y échangées au cuivre [40]. En effet il est possible d'observer deux maxima d'absorption centrés respectivement à 2162 et 2147 cm^{-1} . A partir de $t = 4$ min, une faible bande à 2184 cm^{-1} apparaît, correspondant à du CO physisorbé. Cette bande devient visible lorsque la concentration de CO dans le milieu devient importante. Datka *et al.* [40] ainsi que Palomino *et al.* [41] ou Borovkov *et al.* [42,43] ont mis en évidence que les bandes à 2140 et 2160 cm^{-1} correspondaient à du CO adsorbé sur le cation Cu^+ localisé respectivement sur le site S_{II^*} et le site S_{II} . Pour mémoire, le site S_{II^*} se trouve près de la fenêtre hexagonale donnant sur la cage sodalite alors que le site S_{II} se situe au centre de la fenêtre hexagonale qui relie la cage sodalite à la supercage (Tableau 24 et Figure 74). Les mêmes auteurs ont également indiqué que le cation Cu^+ localisé sur le site S_{II^*} présente une rétro-donation π plus forte et une liaison σ plus faible avec le CO que les sites S_{II} . Cela suggère que la liaison σ a un effet plus important sur la force de la liaison CO- Cu^+ que la rétro donation π . Pour la zéolithe Cu-4.7/Y, une inversion des intensités relatives est observable en augmentant le temps de contact avec CO (Figure 77-A et Figure 78-A courbes en pointillés). Il est couramment admis dans la bibliographie qu'une migration des cations Cu^+ a lieu dans la structure faujasite afin de gagner en stabilité en fonction des molécules sondes employés (eau, ammoniac, pyridine, CO, butadiène, ...) [41]. Ainsi l'augmentation dans les premiers instants de la bande à 2145 cm^{-1} suggère que les cations Cu^+ sont localisés principalement sur le site S_{II^*} avec une proportion mineure localisée sur les sites S_{II} . En augmentant le temps de contact avec CO, l'augmentation relative de la bande à 2162 cm^{-1} par rapport à celle à 2145 cm^{-1} indique que les cations migrent graduellement d'une position non exposée aux supercages (site S_{II^*}) vers le site S_{II} . A saturation, l'absorbance relativement plus intense de la bande à 2147 cm^{-1} permet donc de conclure que le cuivre se trouve principalement sur le site S_{II} . En revanche, pour la zéolithe Cu-9,5/Y, la distribution du cation dans le matériau est inversée et le site S_{II^*} est privilégié par rapport au site S_{II} dès les premiers instants de l'adsorption en raison du nombre important de cations dans la structure. Cette distribution est ainsi conservée pendant toute la phase d'adsorption du CO.

L'attribution des bandes relatives au platine (Tableau 28) restent sujettes à débat dans la bibliographie notamment sur le degré d'oxydation du métal et sa spéciation [35,36,43-45]. Dans notre étude, la zéolithe Pt-3/Y (Figure 77-C) présente deux maxima à 2134 et 2100 cm^{-1}

ainsi qu'un épaulement à 2152 cm^{-1} qui s'estompe rapidement avec le temps de contact. Les bandes à 2152 et 2134 cm^{-1} semblent donc correspondre aux cations Pt(II) dont la spéciation est respectivement $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})$ et $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$ (Tableau 28) [45]. Ainsi à un faible taux de couverture, le platine est lié à une seule molécule de CO, puis en augmentant le temps de contact, la spéciation du platine augmente pour être lié à un dicarbonyle. La présence de dicarbonyles sur le platine avait déjà été remarquée dans la bibliographie [36,44,45]. De façon surprenante, l'observation de ce complexe se fait dès les premiers instants de l'adsorption alors que l'on pourrait s'attendre d'abord à la formation d'un carbonyle centré vers 2147 cm^{-1} [44]. La présence de platine dans un degré d'oxydation (+IV) serait caractérisée par des bandes IR dont le domaine de fréquences serait $2170\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$ [44]. En revanche, la bande d'absorption à 2100 cm^{-1} peut être attribuée à $\text{Pt}^0\text{-CO}$ traduit bien la présence de platine sous forme réduite observée précédemment par DRX.

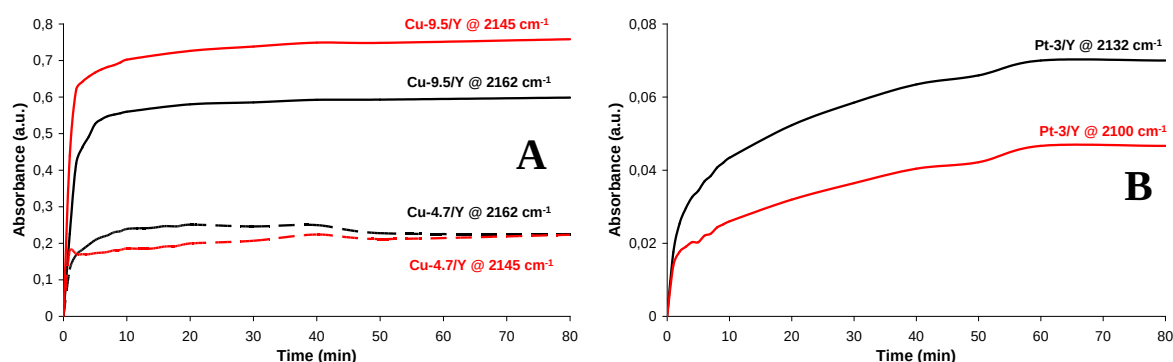
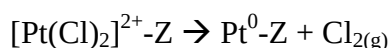


Figure 78: Concentration relative du CO adsorbé en fonction du temps: (A): trait plein zéolithe Cu-9.5/Y, pointillés zéolithe Cu-4.7/Y; (B) zéolithe Pt-3/Y.

Le suivi de l'intensité des bandes du CO adsorbé permet de vérifier la réductibilité des cations avec le temps d'exposition. Ainsi, sur la Figure 78 est représentée l'absorbance des différentes bandes relatives aux différentes espèces identifiées. Pour les différents matériaux, la croissance continue suivie d'une stabilisation de l'absorbance suggère que les cations Cu^+ et Pt^{2+} ne subissent pas de réduction avec l'exposition à CO. La détection du Pt^0 réduit provient donc uniquement du mode de préparation de la zéolithe, suivi d'une calcination sous atmosphère inerte d'après l'équation suivante [46]:



1.1.5. Spectroscopie infrarouge (DRIFTS) du NO adsorbé

L'adsorption de NO à température ambiante est quant à elle spécifique au degré d'oxydation +II du cuivre. Le suivi de l'adsorption du NO par DRIFTS est donc complémentaire aux études du CO adsorbé [37,44].

D.O	Spéciation	ν (cm ⁻¹)	Localisation	Réf.
+I	Cu ⁺ - NO	1775	Site S _I	48
		1911	Site S _I	
+II	Cu ²⁺ - NO	1924	Site S _{II}	
		1945	Site S _{II}	

Tableau 29: Fréquences obtenues après adsorption de NO (1500 ppm) sur la zéolithe Cu-4.7/Y à 30°C à pression atmosphérique.

La fréquence des bandes infrarouges permet également de fournir des informations sur la localisation des cations dans la structure. Le Tableau 29 résume ainsi les différentes attributions classiquement rencontrées dans la bibliographie, même certaines sujettes à cautions [37,47,48].

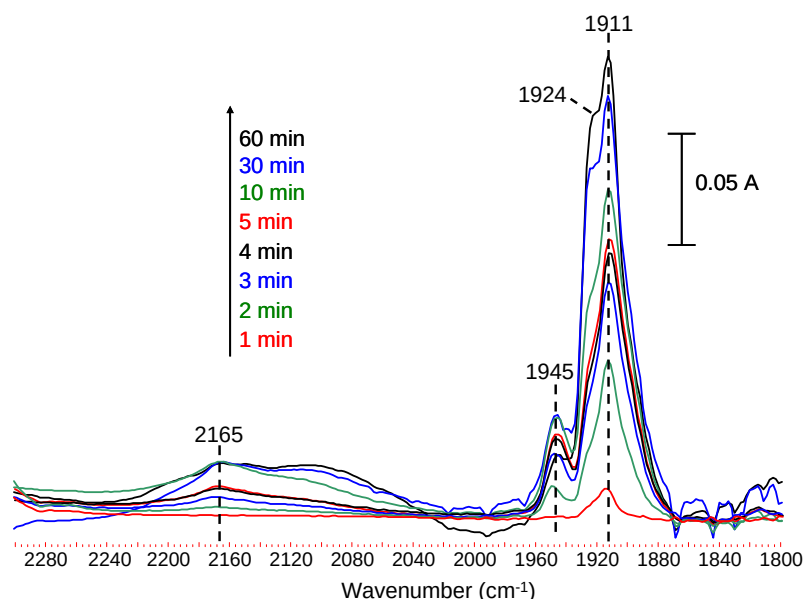


Figure 79: Spectre DRIFTS du NO (2000 ppm) adsorbé sur la zéolithe Cu-4,7/Y.

La Figure 79 présente le profil typique du NO adsorbé sur les cations Cu²⁺ pour la structure FAU [37,48]. En effet il est possible d'observer quatre maxima d'absorption centrés respectivement à 2165, 1945, 1924 et 1911 cm⁻¹. Dans la bibliographie, [48] il a été remarqué que la croissance de la bande à 1945 cm⁻¹ était toujours accompagnée de l'épaule à 1924 cm⁻¹. Ces bandes sont attribuées à NO interagissant avec les cations Cu²⁺ localisés

respectivement dans la supercage (site S_{II}) et en face d'une fenêtre hexagonale menant à une unité sodalite (site S_{IV}). La bande à 1911 cm^{-1} est quant à elle associée au cation Cu^{2+} localisé dans les cages sodalites (site S_I). Enfin la large bande d'absorption située à 2165 cm^{-1} a été attribuée dans la bibliographie à l'ion NO^+ .

Il est connu dans la bibliographie qu'il y a plus de sites d'échanges disponibles que de cations réellement échangés, et ceci peu importe la nature du cation [49]. Il resterait ainsi de nombreux sites d'échanges disponibles pour l'adsorption de molécules sondes considérées comme des bases de Lewis. Ainsi, Szanyi *et al.* [48] suggèrent que la molécule de NO contenant un doublet non-liant peut jouer le rôle de base de Lewis. La molécule de NO peut ainsi céder son doublet non-liant, entraînant la formation de l'ion NO^+ sur les sites d'échanges.

1.2. Caractérisation des sites acides par spectroscopie IR

L'étude menée dans le chapitre précédent a été menée sur des zéolithes protonées. L'introduction de métaux dans la zéolithe peut modifier de manière plus ou moins importante l'acidité du matériau.

	$\nu_{8a} \nu(\text{CC})$	$\nu_{8b} \nu(\text{CC})$	$\nu_{19a} \nu(\text{CN})$	$\nu_{19b} \nu(\text{CN})$
Phase gazeuse	1584	1580	1483	1440
Liaison H	1595	1580	1490	1445
Lewis	1630-1600	1580 (tf)	1490 (tf)	1450
Brönsted	1640	1610	1490 (tf)	1545

Tableau 30: Fréquences caractéristiques obtenues lors de l'adsorption de pyridine sur un solide acide. IR. tf: intensité très faible.

L'attribution des différentes bandes IR de la pyridine adsorbée ayant déjà été effectuée dans le chapitre III, le Tableau 16 rappelle leur attribution.

Ainsi, le suivi de l'adsorption de la pyridine par spectroscopie IR va apporter des informations sur:

- Taux de protons échangés, accessibles à la molécule sonde via la bande à 1543 cm^{-1} .
- Formations de nouveaux sites acides de Lewis et leur force relative.

De plus, l'étude de la zone des OH (avant adsorption) apporte également des informations sur la modification des groupes hydroxyles après insertion des cations métalliques. Il est ainsi possible de savoir quel groupe hydroxyle a été affecté après échange/imprégnation.

1.2.1. Etude des sites acides par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée

La Figure 80-A rassemble les spectres IR de la zone OH après activation à 450°C sous vide alors que la Figure 80-B représente les spectres IR de la pyridine adsorbée et évacuée à 150°C en fonction du cation.

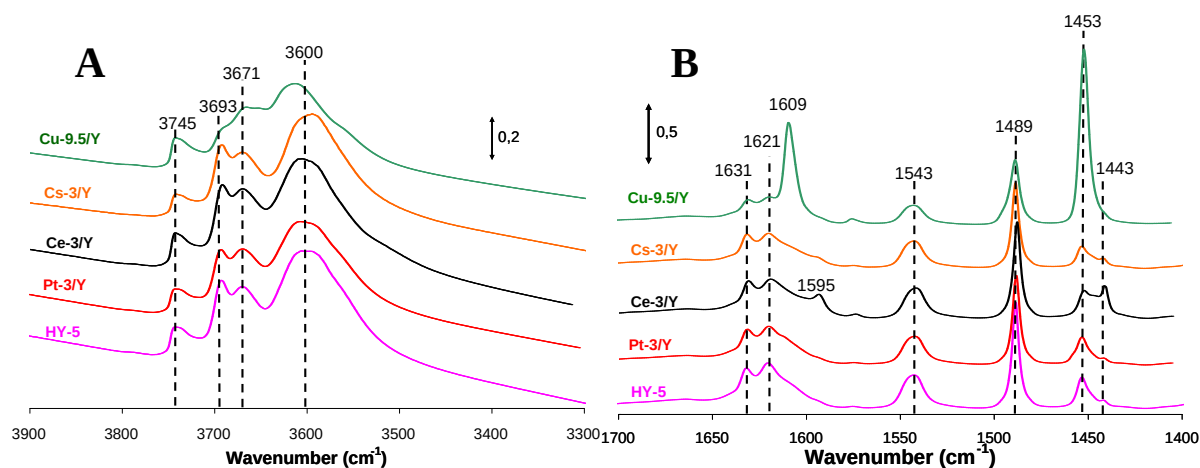


Figure 80: Spectres IR de (A) la zone OH après activation à 450°C sous vide; (B) la pyridine adsorbée et évacuée à 150°C pour les différents cations.

Les spectres IR de la zone OH (Figure 80-A) pour les différentes zéolites modifiées présentent un profil similaire à la zéolithe parent HY-5, ce qui montre que les groupes OH sont peu ou pas perturbés. Néanmoins, pour la zéolithe Cu-9.5/Y, une altération des groupes Si-OH-Al pontés (3693 et 3671 cm^{-1}) semble indiquer que l'échange ionique a bien eu lieu. De plus, sur la zéolithe Cu-9.5/Y la bande à 3600 cm^{-1} , attribuée dans le chapitre III aux groupes (LF)OH et (HF)OH dans les cages sodalites [50,51] est déplacée à 3615 cm^{-1} . Le déplacement de cette bande est ainsi dû à la présence des cations Cu^{2+} échangés dans les cages sodalites, affectant les groupes hydroxyles voisins.

La pyridine a ensuite été adsorbée à température ambiante puis progressivement évacuée en augmentant la température. Pour rappel, on observe sur la zéolithe parent les bandes d'absorption IR caractéristiques de la pyridine adsorbée sur les sites de Brönsted et un peu sur les sites de Lewis (défauts) (Tableau 16 et Figure 80-B).

Les zéolithes Pt-3/Y et Cs-3/Y présentent un profil similaire à la zéolithe parent et aucune nouvelle bande d'absorption a été détectée (Figure 80-B). En revanche, deux observations sont à noter pour la zéolithe Cu-9.5/Y: l'apparition d'une bande intense à 1609 cm^{-1} ainsi que l'augmentation importante de l'intensité de la bande à 1453 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées à des sites de Lewis mais de nature différente. Alors que la bande à 1609 cm^{-1} est attribuée aux cations Cu^{x+} exclusivement [52,53], celle située à 1453 cm^{-1} correspond à la fois aux sites Al^{3+} et aux cations Cu^{x+} interagissant avec la pyridine adsorbée. Ainsi, l'augmentation de l'acidité de Lewis via la bande à 1453 cm^{-1} suggère qu'elle proviendrait de l'ajout de sites de Lewis via les cations Cu^{x+} . Enfin l'absence de bandes d'absorption de la pyridine adsorbée sur les cations Na^+ suggère qu'une partie importante des ions sodium ont été échangés avec le cuivre.

Concernant la zéolithe échangée au cérium, deux bandes supplémentaires sont observées à 1595 et 1443 cm^{-1} . Il est important de rappeler que la fréquence des bandes indique la force des sites acides de Lewis mis en jeu. De plus la zéolithe Ce-3/Y a été préalablement échangée avec NaCl puis imprégnée avec un sel de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. De ce fait, deux types de sites de Lewis (en plus des cations Al^{3+} extra-réseau) peuvent être présents simultanément sur cet échantillon à savoir Ce^{x+} et Na^+ . Ainsi, ces bandes peuvent être attribuables à la pyridine adsorbée sur les cations Na^+ [52] ou à la présence des cations Ce^{x+} [54,55] à travers l'oxyde de cérium CeO_2 identifié par porosimétrie et par spectroscopie UV-Vis.

1.2.2. Quantification de l'acidité

L'imprégnation/échange des cations métalliques avec les protons de la structure va engendrer une diminution de l'acidité de Brönsted et dans certains cas une augmentation de l'acidité de Lewis. Ainsi la Figure 81 présente la quantité de sites acides de Lewis (à gauche) et de Brönsted (à droite) en fonction de la température.

Les sites acides de Brönsted et plus particulièrement les groupes Si-OH-Al pontés sont généralement le siège de l'échange des cations compensateurs de charges. L'échange du proton avec un cation métallique entraîne ainsi une diminution de l'acidité de Brönsted qui se traduit par une diminution de la bande à 1543 cm^{-1} correspondant à PyH^+ . La quantité de sites acides de Brönsted à 150°C qui peut donc être reliée au taux d'échange des protons dans la zéolithe. Il est ainsi possible d'observer que la diminution de l'acidité la plus importante (environ 52%) est attribuée à la zéolithe Cu-9.5/Y en raison de son mode de préparation

(échange ionique). Le taux d'échange des protons avec les cations métalliques suit l'ordre Cu >>> Cs > Pt > Ce (Figure 81 - courbes de droite).

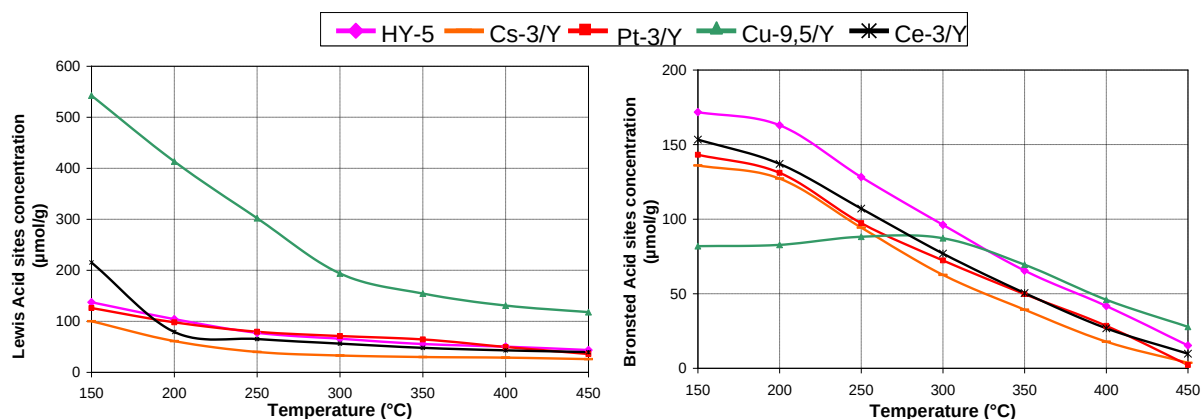


Figure 81: Quantification des sites acides de Lewis (à gauche) et de Brønsted (à droite) pour les différentes zéolithes en fonction de la température.

L'introduction des cations métalliques peut engendrer des modifications de l'acidité de Lewis par la présence de centres métalliques insaturés supplémentaires (Figure 81 - courbes de gauche). Les zéolithes Pt-3/Y et Cs-3/Y présentent une acidité de Lewis proche à la zéolithe parent. En revanche, la zéolithe Ce-3/Y possède une acidité de Lewis supérieure à la zéolithe parent à $T < 200^{\circ}\text{C}$, justifiant bien la présence de sites acides faibles supplémentaires via les cations Na^+ et Ce^{x+} de surface. Finalement, comme attendu après l'étude de la pyridine adsorbée (Figure 80-B), la zéolithe Cu-9.5/Y présente la plus forte augmentation des sites acides de Lewis via la présence des cations Cu^{x+} . Il convient également de distinguer les sites faibles ($T < 300^{\circ}\text{C}$) des sites forts ($T > 300^{\circ}\text{C}$). Ainsi, la majeure partie des sites acides supplémentaires correspond à des sites faibles ($543 \mu\text{mol/g}$ contre $137 \mu\text{mol/g}$ pour la zéolithe HY-5 à 150°C). Néanmoins, la zéolithe Cu-9.5/Y présente également davantage de sites acides forts avec une concentration de $118 \mu\text{mol/g}$ contre $44 \mu\text{mol/g}$ à 450°C .

1.3. Conclusions sur les caractérisations effectuées

Dans cette partie nous avons caractérisé les zéolithes modifiées après échange (Cu) ou imprégnation (Ce, Cs et Pt) de cations métalliques à partir des sels précurseurs associés (Tableau 7).

La combinaison des différentes techniques de caractérisation (porosimétrie à l'azote, DR UV-Vis, DRX, FTIR du CO, NO et de la pyridine adsorbée) nous a permis d'étudier l'état

d'oxydation et la localisation des cations dans la structure. Ainsi, ils vont dépendre d'une part de la méthode de préparation utilisée et d'autre part du sel précurseur utilisé.

Zéolithe	Porosimétrie	DRX	DR-UV-Vis	Couleur	FTIR du CO/NO	FTIR de la Pyridine
Ce-3/Y	$\uparrow S_{EXT}, \downarrow V_{micro}$ Isotherme type I+II	Aucune phase supp. détectée	Spectre caractéristique de CeO_2	Jaune		$\uparrow$ des LAS faibles (Ce^{x+} , Na^+)
Cs-3/Y	$\downarrow V_{micro}$	Aucune phase supp. détectée	Aucune absorption dans la gamme étudiée	Blanc		Similaire à HY-5
Pt-3/Y		Présence de Pt^0	Résonnance plasmon de surface due aux nanoparticules	Gris	Présence de Pt^0 en surface Présence de Pt^{2+} sur site S_{II}	
Cu-4.7/Y	Aucune modif.					
Cu-9.5/Y	$\downarrow V_{micro}$	Aucune phase supp. détectée	Présence de Cu^{2+} isolé	Bleu	Présence simultanée de Cu^+ et Cu^{2+} sur sites S_I , S_{II} et S_{III}	$\downarrow$ des BAS (52%) $\uparrow$ importante des LAS faibles et moindre des LAS forts

Tableau 31: Principaux résultats obtenus pour les différentes zéolithes modifiées.

Le Tableau 31 résume ainsi les principaux résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation pour les différentes zéolithes modifiées. Les résultats de la caractérisation indiquent:

- L'existence de nanocristallites de CeO_2 présents sur la surface externe de la zéolithe Ce-3/Y. Des résultats similaires ont été obtenus par Saceda *et al.* [56] et Moreira *et al.* [57] qui ont observé la présence de nanocristallites CeO_2 en surface et du cation Ce^{3+} sur les sites d'échanges S_I et S_I (non observé dans notre étude) [58].
- La présence d'aucune phase particulière sur la zéolithe Cs-3/Y. Seule une diminution du volume microporeux a été observée. Néanmoins, des études montrent la présence du cation Cs^+ sur les différents sites d'échanges S_I , S_I , S_{II} , S_{II} et S_{III} [58,59]. Le diamètre cinétique du cation étant supérieur au diamètre de la fenêtre, une étape de calcination est indispensable pour la migration de Cs^+ de la position S_{II} (supercage) vers l'intérieur des cages sodalites (S_I , S_I et S_{II}).
- La présence de platine majoritairement sous la forme réduite Pt^0 ou Pt_n^{x+} sur la surface de la zéolithe. Seulement une partie mineure a été trouvée dans la

porosité interne du matériau sous la forme oxydée Pt^{2+} . Chakarova *et al.* [45] ont trouvé des résultats similaires avec la présence du platine essentiellement sur la surface externe après imprégnation alors qu'il était présent sur les sites d'échanges S_I , S_I' et S_{II} après échange ionique.

- Une bonne dispersion des cations métalliques sur les sites d'échanges pour la zéolithe Cu-4.7/Y. En revanche, en augmentant le taux d'échange (zéolithe Cu-9.5/Y) les résultats semblent indiquer une accumulation du cuivre dans la supercage [11]. De plus, le cuivre est présent dans les deux degrés d'oxydation +I et +II et sont localisés sur les sites S_I , S_{II} et S_{II}' [37-48].

Dans les parties suivantes, les propriétés d'adsorption de ces zéolithes modifiées seront testées en présence de mélanges plus ou moins complexes d'HC, ce qui permettra d'obtenir plus de détails sur l'effet des espèces métalliques et leur localisation.

II. Modification des équilibres d'adsorption/désorption des HC par les cations

II.1. Adsorption et sélectivité des HC

Les zéolithes modifiées ont également été testées en courbes de percée à 35°C sous le même mélange ternaire d'hydrocarbures étudié dans le chapitre III à savoir: propène (C_3 , 1330 ppm), toluène (C_7 , 600 ppm) et décane (C_{10} , 300 ppm). Les courbes de percée pour chaque zéolithe modifiée sont présentées sur la Figure 82 alors que les quantités adsorbées et les sélectivités sont rassemblées respectivement dans le Tableau 32 et le Tableau 33.

Zéolithe/HC	C_3	C_7	C_{10}	C_T
HY-5	0.23	0.73	0.50	10.8
Ce-3/Y	0.73	0.82	0.35	11.4
Cs-3/Y	0.08	1.00	0.37	10.9
Pt-3/Y	0.72	0.91	0.36	12.2
Cu-4.7/Y	0.55	0.89	0.31	10.9
Cu-9.5/Y	0.55	1.06	0.31	12.2

Tableau 32: Capacité d'adsorption de chaque hydrocarbure en mmol/g ainsi que la capacité totale d'adsorption C_T (en mmol éq. C_1 /g) des zéolithes échangées.

Zéolithe/Sélectivité	C ₃ (%)	C ₇ (%)	C ₁₀ (%)
HY-5	6	47	47
Ce-3/Y	19	51	30
Cs-3/Y	2	64	34
Pt-3/Y	18	52	30
Cu-4.7/Y	15	57	28
Cu-9.5/Y	14	61	25

Tableau 33: Sélectivité envers chaque type d'hydrocarbure pour les différentes zéolithes échangées.

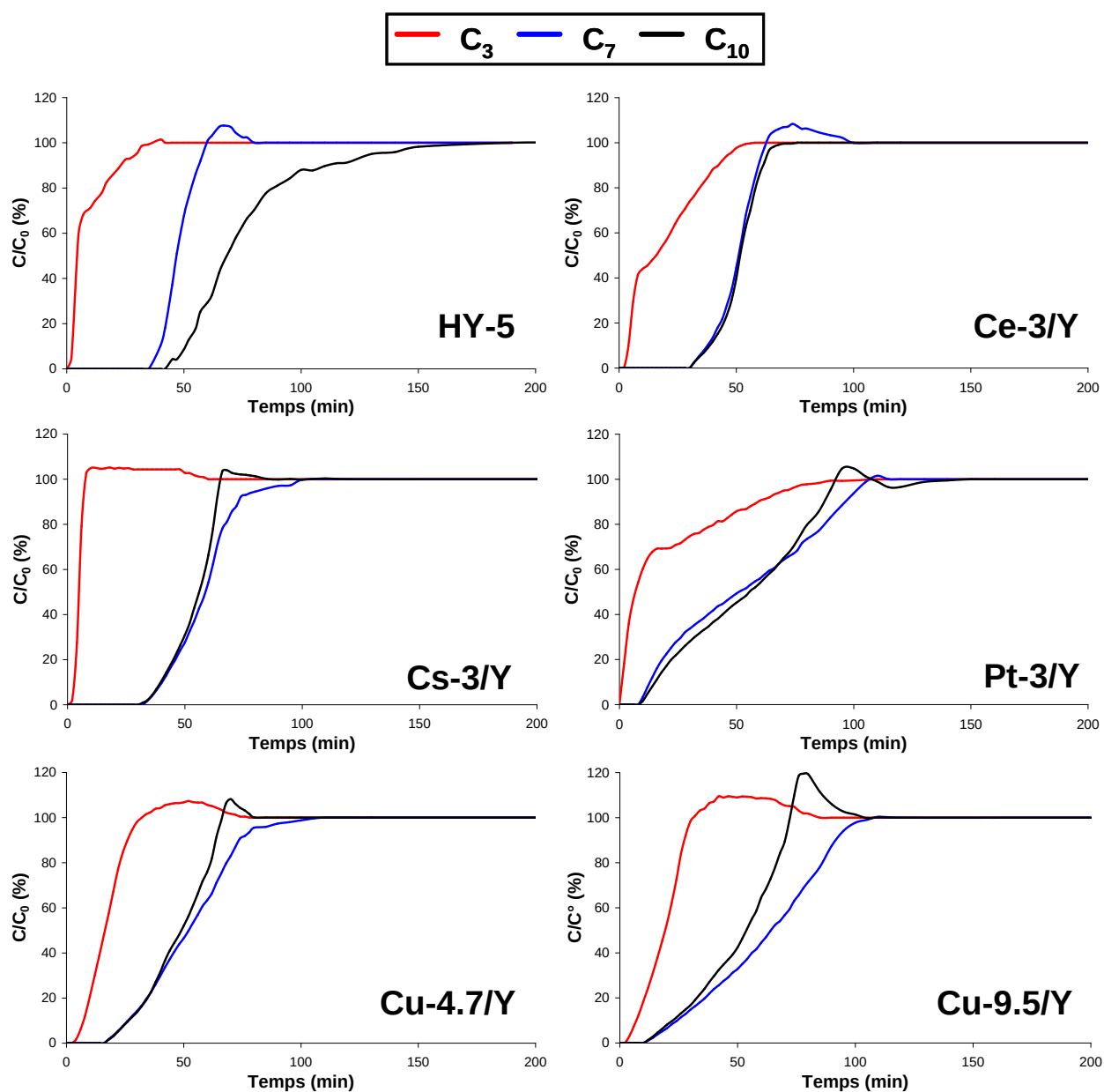


Figure 82: Courbes de percée obtenues sous le mélange ternaire d'hydrocarbures; m= 200mg; débit total= 150 mL/min; température= 35°C, [HC]= 11000ppm éq. C₁.

Il est intéressant de noter que l'incorporation des différentes espèces métalliques dans la zéolithe entraîne:

- Une augmentation de la capacité totale d'adsorption en mmol éq. C₁/g suivant l'ordre:

$$\text{Pt-3/Y} \approx \text{Cu-9.5/Y} > \text{Ce-3Y} > \text{Cu-4.7/Y} > \text{Cs-3/Y} \approx \text{HY-5}$$

- Une augmentation des capacités d'adsorption et de la sélectivité à saturation des hydrocarbures insaturés (toluène et propène). Seule la zéolithe Cs-3/Y présente une capacité d'adsorption du propène plus faible par rapport à la zéolithe parent.
- Une diminution de l'adsorption du décane qui présente moins d'interactions favorables avec les zéolithes modifiées en raison de leur plus forte affinité avec les insaturés.

Concernant la zéolithe Ce-3/Y, l'adsorption supplémentaire des insaturés par rapport à la zéolithe HY-5 semble due à la présence du cation Na⁺ dans le réseau poreux et de la phase CeO₂ sur la surface externe [60], identifiés lors de la caractérisation.

La zéolithe imprégnée césium (Cs-3/Y) est la seule zéolithe où la capacité d'adsorption du propène diminue par rapport à la zéolithe parent (0.08 contre 0.23 mmol/g, Tableau 32) et présente un profil similaire à la zéolithe HY-100 (Figure 82). En revanche, l'adsorption du toluène est favorisée, comme le souligne l'augmentation de sa sélectivité d'adsorption (64% de la capacité totale d'adsorption). Ces deux observations sont à mettre en rapport avec les propriétés physico-chimiques du césium qui augmente la basicité des atomes d'oxygène de la structure [61]; ce phénomène s'accompagne logiquement d'une diminution notable tant de l'acidité de Lewis que de l'acidité de Brønsted (Figure 81). Yoshimoto *et al.* [62] suggèrent que l'augmentation de l'adsorption du toluène sur les alcalins est due d'une part aux interactions entre les électrons π du cycle benzénique et le caractère acide de Lewis du cation. De plus, le toluène peut être considéré comme une molécule très légèrement acide [61,63-65]. Elle va donc interagir davantage avec les oxygènes considérés alors comme des centres basiques, via le groupe méthyle.

Le platine sous forme réduite est connu dans la bibliographie pour présenter des interactions particulière avec les doubles liaisons C=C des insaturés [66-68]. Or les différentes techniques de caractérisation ont mis en évidence que le platine était principalement présent sous forme réduite à la surface de la zéolithe (cf. partie I). Il semble ainsi logique que la zéolithe Pt-3/Y présente une augmentation importante de la quantité adsorbée de propène (0.72 mmol/g) et de toluène (0.91mmol.g) au dépens du décane (0.36 mmol/g).

Les deux zéolithes au cuivre présentent une capacité d'adsorption en propène plus que doublée par rapport à la zéolithe parent (0.55 contre 0.23 mmol/g, Tableau 32). Cette augmentation est à mettre en relation avec l'activation des liaisons C=C par les ions Cu^+ dans les zéolithes [69]. Le toluène présentant des interactions fortes avec les sites de Lewis, la forte augmentation de sa capacité d'adsorption sur les zéolithes échangées au cuivre est à mettre en relation avec la forte augmentation de l'acidité après échange ionique (Figure 81).

De plus, pour l'ensemble des zéolithes modifiées, il est frappant de constater que les profils du décane et du toluène sont identiques pour tous les métaux, excepté pour la zéolithe Cu-9.5/Y (Figure 82). De manière générale, pour l'ensemble des zéolithes modifiées, la superposition des profils du décane et du toluène peuvent s'expliquer par:

- Une adsorption préférentielle du toluène (par rapport au décane, Tableau 32) impliquant l'interaction du cycle avec les sites acides et du groupe méthyle avec les atomes d'O de structure [60].
- Quand aucun pic de désorption n'est observé (passage de [C] au-dessus de $[\text{C}_0]$ durant la phase d'adsorption), cela pourrait signifier qu'il y a compétition cinétique entre les molécules de toluène et de décane. Ainsi, plus l'énergie d'adsorption du toluène est forte, plus la diffusion du décane et celle des autres molécules de toluène déjà adsorbé va être ralentie car le toluène va jouer le rôle de "bouchon". A partir d'un certain taux de remplissage, les zéolithes modifiées ont un comportement proche de celui des zéolithes unidimensionnelles: les molécules de toluène arrivées en premier bloquent les fenêtres et les deux hydrocarbures "percent" ensemble. Le profil du décane est ainsi imposé par celui du toluène.
- En présence de nombreux sites acides de force élevée (cas des zéolithes échangées Cu-4.7/Y et Cu-9.5/Y), une adsorption compétitive en faveur du toluène peut avoir lieu (Figure 82, en bas à droite).

Il est également intéressant de constater que les profils du propène semblent également affectés par l'adsorption du toluène car les pentes des différents HC présentent des similitudes. Ici aussi, il semble que la diffusion du propène est inhibée par la présence de toluène adsorbé au niveau des fenêtres entre les supercages.

Les deux zéolithes échangées au cuivre (Cu-4.7/Y et Cu-9.5/Y) vont présenter un profil ne comportant pas de changement brutal de pente comparé à la zéolithe HY-5 mais où

une adsorption compétitive entre le propène et le toluène est observée sur les sites Cu^{x+} . En effet, le propène diffusant plus vite que le toluène dans la porosité interne, il atteindra les sites d'adsorption en premier. Le toluène présentant une énergie d'adsorption supérieure sur les cations Cu^{x+} , il va ainsi déplacer les molécules de propène. Néanmoins étant en présence de plusieurs types de sites Cu^{x+} (sites S_I , S_II et S_III , Tableau 24), l'accessibilité du toluène au site S_I et S_III sera plus difficile en raison de sa taille (diamètre cinétique du toluène de 5.6 Å contre un diamètre de la fenêtre de 2.2 Å). Le propène résiduel devrait être donc potentiellement et principalement adsorbé sur les sites S_I et S_III .

II.2. Désorption sous atmosphère inerte

Après la phase d'adsorption, les zéolithes ont été dégazées pendant 1 heure sous atmosphère inerte à 35°C afin de purger le système de tout HC résiduel. Une rampe de température de 10 °C/min a ensuite été appliquée jusqu'à 500°C sous flux d'hélium. Le Tableau 21 recense les quantités désorbées de chaque hydrocarbure, le pourcentage d'HC désorbé par rapport à la capacité d'adsorption, ainsi que la quantité totale désorbée.

Zéolithe/HC	C_3		C_7		C_{10}		C_2	Coke**	C_T		
	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*	%	Q_{des}^*		Q_{des}^*	HC+coke**	%
HY-5	0.13	57	0.60	82	0.39	78	0.079	15.8	8.65	134.1	91
Ce-3/Y	0.07	10	0.52	63	0.35	100	0.090	24.9	7.53	127.9	82
Cs-3/Y	0	0	0.70	70	0.32	86	0.120	-	8.34	113.2	77
Pt-3/Y	0.07	10	0.54	59	0.36	100	0.009	34.3	7.61	138.3	84
Cu-4.7/Y	0.23	42	0.74	83	0.29	94	0.077	-	8.92	121.1	81
Cu-9.5/Y	0.28	51	0.76	72	0.22	71	0.107	40.7	8.75	156.9	95

Tableau 34: Quantités désorbées (Q_{des}) de chaque hydrocarbure ainsi que la quantité de coke et bilan carboné (C_T) des zéolithes échangées. (*) quantité en mmol/g; (**) quantité en mg/g.

Ainsi, les bilans carbonés (C_T) sont inférieurs d'environ 20% par rapport aux quantités adsorbées. Le meilleur bilan carboné est obtenu pour la zéolithe Cu-9.5/Y avec environ 95%. Alors que les quantités désorbées de décane sont proches de celles mesurées lors de la phase d'adsorption, une chute drastique des quantités de propène est à noter (> 50%). Le toluène est quant à lui dans un cas intermédiaire puisqu'une perte de 20 à 40% est constatée. Deux raisons principales peuvent expliquer la différence entre les quantités adsorbées et désorbées:

- La première est à mettre en relation avec le dégazage qui précède la TPD puisque la majeure partie des hydrocarbures (principalement le propène) physisorbés sont éliminés;
- La deuxième est à mettre en rapport avec les réactions de craquage présentées dans le chapitre III. En effet, le propène et le toluène sont de bons précurseurs pour les réactions de polymérisation en raison des insaturations. Les métaux échangés peuvent alors jouer le rôle de sites actifs pour amorcer la réaction de polymérisation [70]. De plus, les produits de craquage peuvent perturber le signal du décane en raison de la superposition des modes de vibrations lors de la détection IR

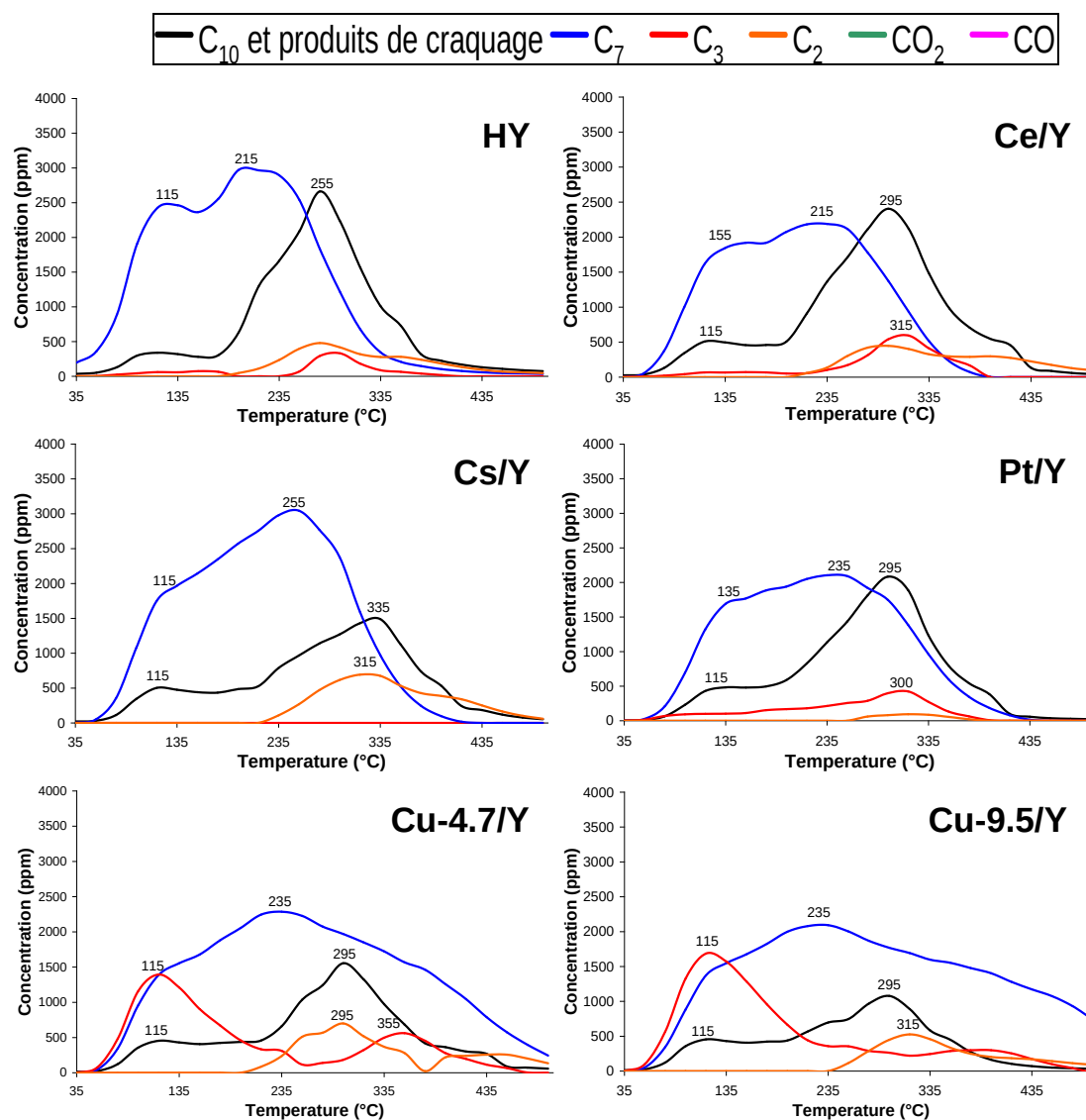


Figure 83: TPD des HC désorbés sous atmosphère inerte (He); débit: 60 mL/min; rampe: 10°C/min.

Les profils de désorption donnent des indications supplémentaires sur la force des interactions entre les HC et les différentes zéolithes. Afin de simplifier la compréhension des profils de TPD, il convient de distinguer les espèces désorbant à basse température ($T < 200^{\circ}\text{C}$) des espèces désorbant à plus haute température ($T > 200^{\circ}\text{C}$). Dans tous les cas, les produits d'oxydation partielle ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, CO) ou totale (CO_2) ne sont pas observés.

Ainsi, l'ensemble des zéolithes présentent une désorption simultanée du toluène et du décane entre $115\text{-}135^{\circ}\text{C}$. Ce pic de désorption a été attribué dans le chapitre III aux hydrocarbures lourds adsorbés sur la surface externe et/ou en bouche de pore. Néanmoins, les zéolithes au cuivre présentent un pic supplémentaire de désorption du propène centré sur 115°C . Cette adsorption supplémentaire est notamment due à la quantité importante de sites acides de Lewis induite par la présence des cations Cu^{x+} . Ces cations sont ainsi connus pour avoir des interactions spécifiques avec les hydrocarbures insaturés.

Les désorptions à haute température sont dues à: (i) des interactions fortes entre les hydrocarbures et les sites d'adsorption; (ii) une diffusion lente de la porosité interne vers la surface externe. Ainsi, il est intéressant de noter que le maximum de désorption du décane interviendra toujours juste après le maximum de désorption du toluène. Ceci pourrait indiquer que la désorption du décane est liée à la désorption/diffusion du toluène dans les micropores de la zéolithe. Plus le toluène aura des difficultés à diffuser, plus la température de désorption du décane sera décalée vers les plus hautes températures. De plus, l'augmentation de la température de désorption peut également résulter d'une augmentation des problèmes stériques dus à la présence de cations métalliques plus volumineux que le proton.

A haute température, les profils du toluène, du propène et de l'éthène sont liés comme cela avait été montré précédemment (cf. chapitre III), puisqu'à ces températures, le propène et l'éthène sont issus principalement des réactions de craquage. Dans tous les cas, il n'y a pas trop de différences, excepté pour les zéolithes échangées au cuivre. Les nouveaux sites de Lewis Cu^{x+} créés par échange des protons avec le cuivre favorisent l'adsorption du toluène et du propène. Il est également important de noter que dans le cas des zéolithes échangées au cuivre, la désorption n'était pas terminée à 500°C , indiquant bien les fortes interactions développées entre les aromatiques et le cation Cu^{x+} .

II.3. Désorption sous atmosphère réactive

Afin de mieux évaluer les propriétés oxydoréductrices des cations, des expériences de TPD complémentaires ont été effectuées en présence de dioxygène ou d'oxydes d'azote.

II.3.1. Désorption sous He/O₂

La Figure 84 représente les profils de désorption en température programmée en présence d'un mélange He/O₂ (10%). Le débit total et la rampe de températures sont identiques à la TPD sous atmosphère inerte.

Pour la zéolithe HY-5, on peut noter que:

- A $T < 250^{\circ}\text{C}$, l'allure globale des profils de désorption est conservée.
- A $T > 250^{\circ}\text{C}$, les hydrocarbures sont oxydés partiellement ou totalement selon l'équation $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_x + \text{H}_2\text{O}$ conduisant à une diminution des émissions d'HC, et à la production de CO et CO₂.

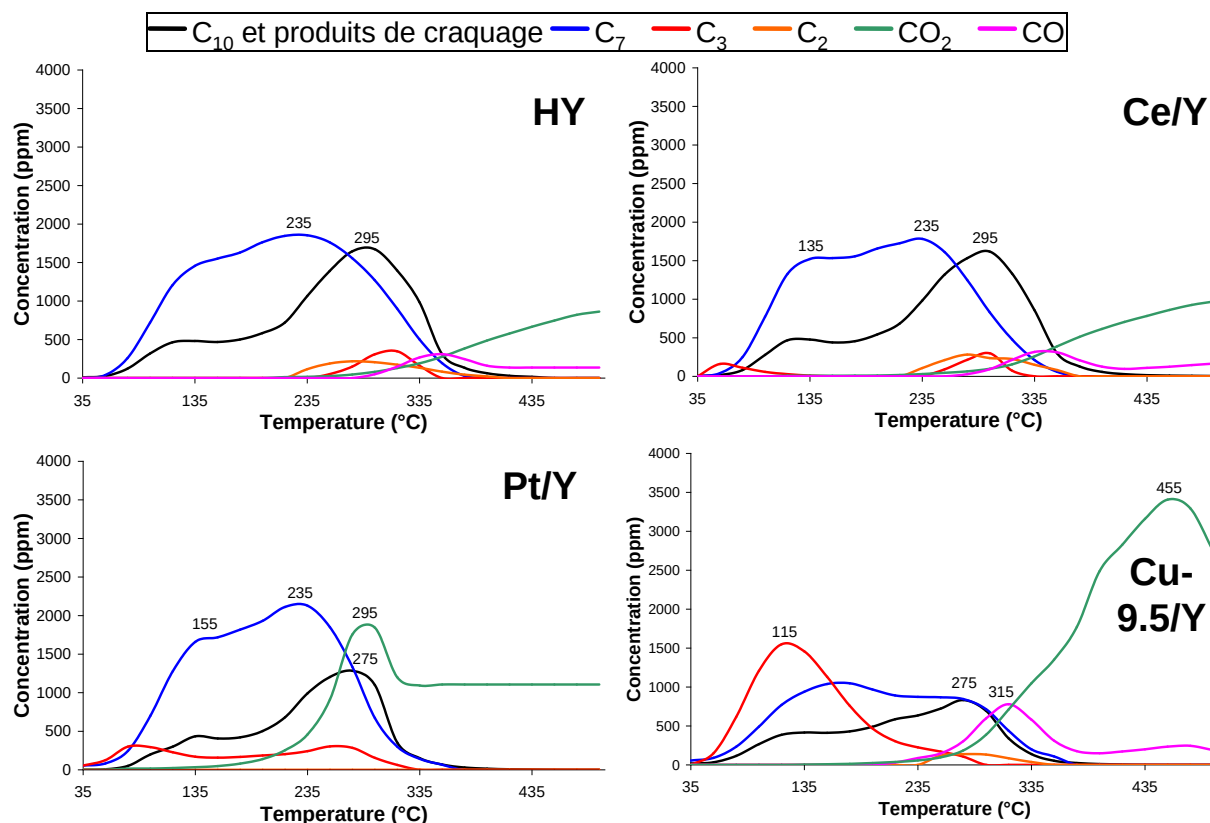


Figure 84: TPD des HC désorbés sous atmosphère He+O₂ (10%) débit: 60 mL/min; rampe: 10°C/min; Concentration de [CO₂] x 0,1.

Globalement, la zéolithe Ce-3/Y présente une réactivité quasiment identique à la zéolithe HY-5, ce qui confirme les observations déjà faites sous atmosphère inerte. Il semblerait donc que le cérium présent majoritairement sous forme de nanocristallites de CeO₂ sur la surface externe, ait peu d'influence sur l'oxydation des HC désorbés sous He/O₂.

Pour la zéolithe Pt-3/Y, une importante oxydation des hydrocarbures en CO₂ a lieu à partir de 120°C (avec 100% d'oxydation à partir de 350°C). Cette oxydation totale est probablement due dans notre cas à la présence de platine sous forme réduite sur la surface externe comme cela a été confirmé par DRX. A cet égard, le platine sous forme réduite est bien connu dans la bibliographie pour être actif pour les réactions d'oxydation totale [8]. Ainsi, Park *et al.* [71] ont également observé des températures d'oxydation de COV à partir de 200°C avec 100% de sélectivité pour CO₂ sur des matériaux microporeux échangés au platine.

Parmi les zéolithes étudiées, la zéolithe Cu-9.5/Y présente la plus forte émission de CO₂ à haute température (Tableau 35). Lors de la TPD sous atmosphère inerte, le profil de désorption du toluène s'étendait sur toute la plage de température étudiée 35-500°C. Ainsi, l'émission importante de CO₂ à moyenne/haute température (avec un maximum respectivement à 315 et 455°C) semble pouvoir être reliée principalement à l'oxydation du toluène chimisorbé sur les cations Cu^{x+} et dans une moindre mesure à celle du décane. Bien qu'active pour l'oxydation des HC, la zéolithe échangée au Cu reste moins active que celle au platine. En termes de réactivité, le classement suivant peut être donné:

$$\text{Pt-3/Y} > \text{Cu-9.5/Y} > \text{Ce-3/Y} \approx \text{HY-5}$$

Zéolithes	C ₃		C ₇		C ₁₀		C ₂	CO	CO ₂	C _T	
	Q _{des}	%	Q _{des}	%	Q _{des}	%	Q _{des}	Q _{des}	Q _{des}	Q _{des}	%
HY-5	0.024	10	0.438	60	0.293	59	0.028	0.042	1.16	7.33	68
	0	0	0.466	64	0.240	48	0.030	0.135	0.942	6.80	63
Ce-3/Y	0.025	3	0.392	48	0.275	79	0.030	0.044	1.41	7.08	62
	0.089	12	0.447	55	0.238	63	0.029	0.136	1.220	7.19	63
Pt-3/Y	0.069	10	0.426	47	0.193	52	0	0	3.82	8.94	73
Cu-9.5/Y	0.192	35	0.249	23	0.156	50	0.012	0.097	5.25	9.25	76
	0.267	49	0.405	38	0.138	45	0	0.207	4.808	10.03	82

Tableau 35: Quantités désorbées (en mmol/g) et pourcentage désorbé par rapport à la capacité d'adsorption à saturation pour chaque hydrocarbure. (en rouge): atmosphère NO/O₂; (en noir): atmosphère He/O₂.

II.3.2. Désorption sous He/NO/O₂: influence des NO_x

- Une TPSR a également été réalisée sous NO/O₂ (Figure 85), afin d'évaluer les activités relatives des différents catalyseurs pour la réduction des oxydes d'azote par les HC adsorbés (Figure 85 droite).

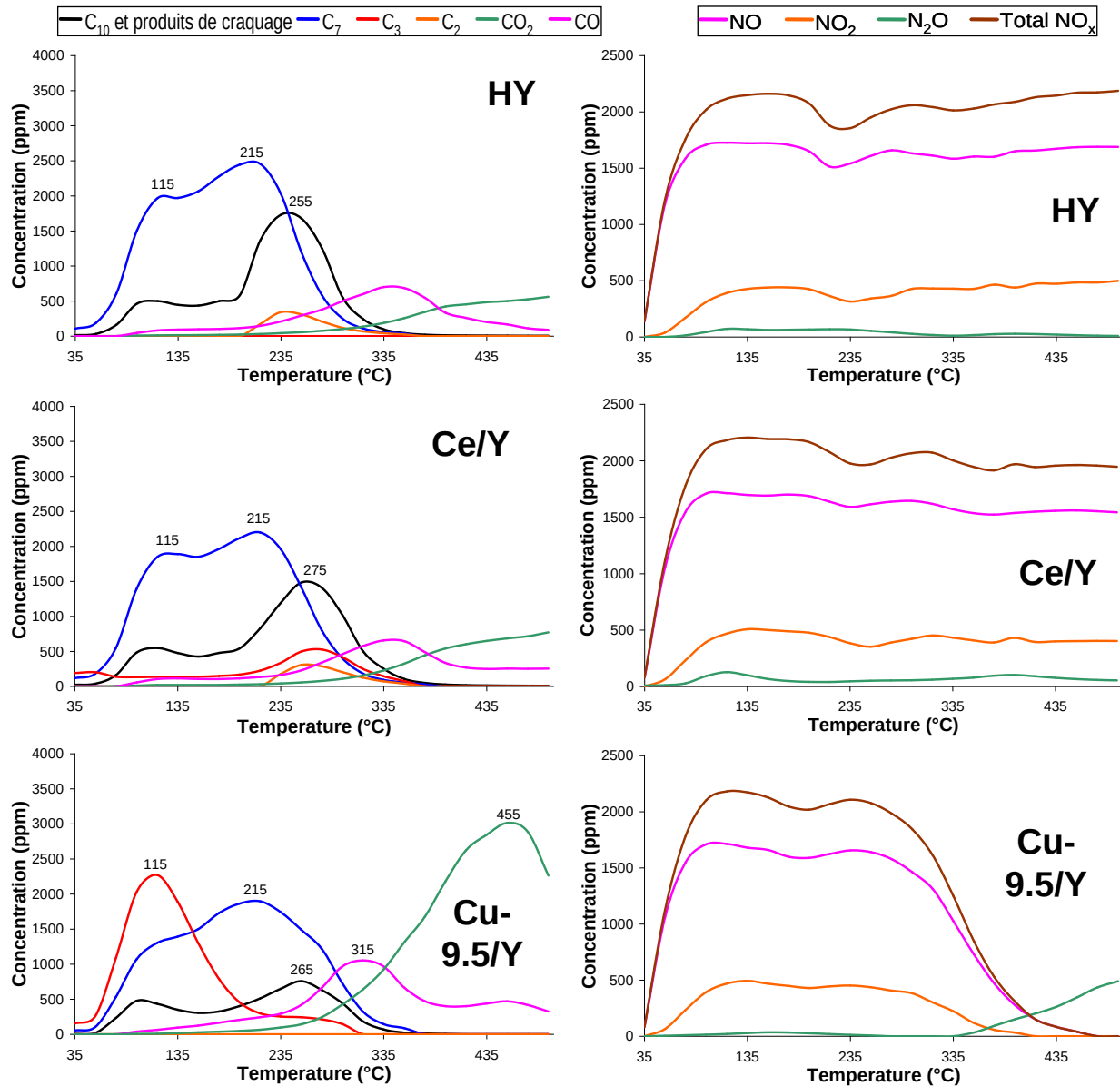


Figure 85: TPD des HC désorbés sous atmosphère NO (2000 ppm)+O₂ (10%) débit: 60 mL/min; rampe: 10°C/min; A gauche: produits carbonés avec [CO₂] x 0,1; A droite: produits azotés.

Les observations principales sont:

- Une adsorption pour toutes les zéolithes étudiées (HY-5, Ce-3/Y, Cu-9.5/Y) des NO_x à T° < 100°C suivie d'une oxydation de NO → NO₂.

- Une réduction des NO_x à moyenne/haute température (300-500 °C) sur la zéolithe Cu-9.5/Y avec 100% de conversion des NO_x (principalement en N₂) à 500°C. En comparaison, les autres échantillons sont nettement moins actifs avec un maximum de 7% sur la zéolithe HY-5 à 235°C (Tableau 36).
- Une légère diminution de l'oxydation totale des HC en CO₂ (par rapport à la TPD sous He/O₂) et une augmentation de la production de CO (Figure 85 – gauche, Tableau 35) pour toutes les zéolithes. Il est possible que ce phénomène doive être mis en relation avec les plus grandes quantités d'insaturés désorbés (qui donnerait plutôt CO en oxydation).

Une légère diminution de la température maximale d'émission des HC (ou un changement de leur profil d'émission) en présence de NO_x. Comme ceci a déjà été décrit au Chapitre III, la zéolithe sous forme protonée (HY-5) présente un seul pic de conversion des NO_x à basse température (235°C). En raison de la disponibilité plus faibles des sites protoniques après imprégnation (Ce-3/Y) ou échange (Cu-9.5/Y), ces deux zéolithes sont moins efficaces pour convertir les NO_x aux mêmes températures.

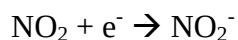
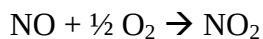
Pour la zéolithe Ce-3/Y, la très faible conversion des NO_x vers 350°C est à mettre en relation avec la possibilité de dissocier NO en N₂ sur les sites Ce^{x+} à la surface de CeO₂, en accord avec des études récentes effectuées au laboratoire [72].

Par comparaison aux autres zéolithes étudiées, la zéolithe échangée au Cu (Cu-9.5/Y) est beaucoup plus active pour la conversion des NO_x, en accord avec la réactivité connue de ce type de matériaux pour les réactions de type HC-SCR [73].

Zéolithe	HY-5	Ce-3/Y	Cu-9.5/Y
Fenêtre de conversion des NO_x (°C)	195-295	235-290 300-400	135-235 175-500
T_{max} (°C)	235	235 350	180 500
% N₂	7	3 4	2 100

Tableau 36: Plage de températures de déNO_x, T_{max} (°C) et pourcentage de déNO_x.

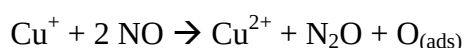
Les mécanismes de réduction des oxydes d'azote couramment admis impliquent l'oxydation de NO en NO₂ suivie d'une adsorption sous forme nitrite ou nitrate selon les équations suivantes:



Les cations Cu⁺ sont connus pour activer les liaisons C=C et favoriser l'oxydation partielle des hydrocarbures (fonction II). Dans notre cas, ceci est confirmé par la détection de composés carbonylés ($\nu = 1746 \text{ cm}^{-1}$, 235 °C) en présence d'oxygène, typiques des produits partiels d'oxydation. Les produits oxygénés formés sont de "bons" réducteurs et réagissent facilement avec les NO_x adsorbés pour former des espèces RNO_x selon les équations:



Ces espèces RNO_x peuvent finalement être hydrolysées par l'eau formée comme coproduit d'oxydation pour donner des espèces NH_x (fonction III), ensuite décomposée en N₂. L'apparition de N₂O à haute température (maximale à 500°C) peut trouver son origine selon l'équation:



II.4. Conclusions

L'étude de l'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures et sa désorption sous atmosphères inertes (He) et réactives (He/O₂ et He/NO/O₂) a permis de mettre en évidence différents effets en fonction de la nature du métal et de sa charge:

- Les espèces métalliques introduites (notamment Pt et Cu) offrent des nouveaux sites d'adsorption pour les insaturés. En conséquence, l'adsorption de décane, qui n'est-elle pas spécifique, est défavorisée.

- Les diffusions respectives du propène et du décane sont perturbées fortement par celle du toluène qui présente des interactions fortes avec les espèces métalliques.
- Les sites de Lewis Cu^{x+} sont les sites actifs pour l'adsorption du toluène et du propène. En raison de l'existence de ces sites, des températures de désorption plus élevées pour le toluène sont observées sous atmosphère inerte et une forte émission de CO_2 sous atmosphère réactive. L'oxydation partielle des HC sur les sites Cu^{x+} explique en partie la forte activité des zéolithes au cuivre en réduction des NO_x (100% de conversion des NO_x à 500°C).
- De par la présence de platine réduit à la surface du matériau, la zéolithe Pt-3/Y adsorbe davantage de propène et toluène qui seront oxydés totalement en CO_2 à partir de 300°C sous atmosphère oxydante (He/O_2). Ce catalyseur est le plus actif pour l'oxydation des HC.

Dans la partie suivante, les zéolithes modifiées présentant les comportements les plus spécifiques en adsorption/désorption (Cu-9.5/Y et Pt-3/Y) vont être testées en présence d'inhibiteurs afin d'évaluer leurs potentiels respectifs dans les applications de type "cold-start".

III. Etude des zéolithes modifiées en mélange "cold-start"

III.1. Effet des inhibiteurs sur l'adsorption pour les zéolithes Cu-9.5/Y et Pt-3/Y

La Figure 86 rassemble les courbes de percée pour la zéolithe Cu-9,5/Y (courbe rouge) et Pt-3/Y (courbe noire) sous un mélange complet (CO (250 ppm), NO (100 ppm), O_2 (10%), H_2O (3%) et des hydrocarbures à hauteur de 6000ppm éq. C_1 (2000 ppm éq. C_1 par hydrocarbure), trait plein) et en présence d'HC uniquement (1330 ppm C_3 , 600 ppm C_7 et 300 ppm C_{10} représentant 11 000 ppm éq. C_1 , pointillés).

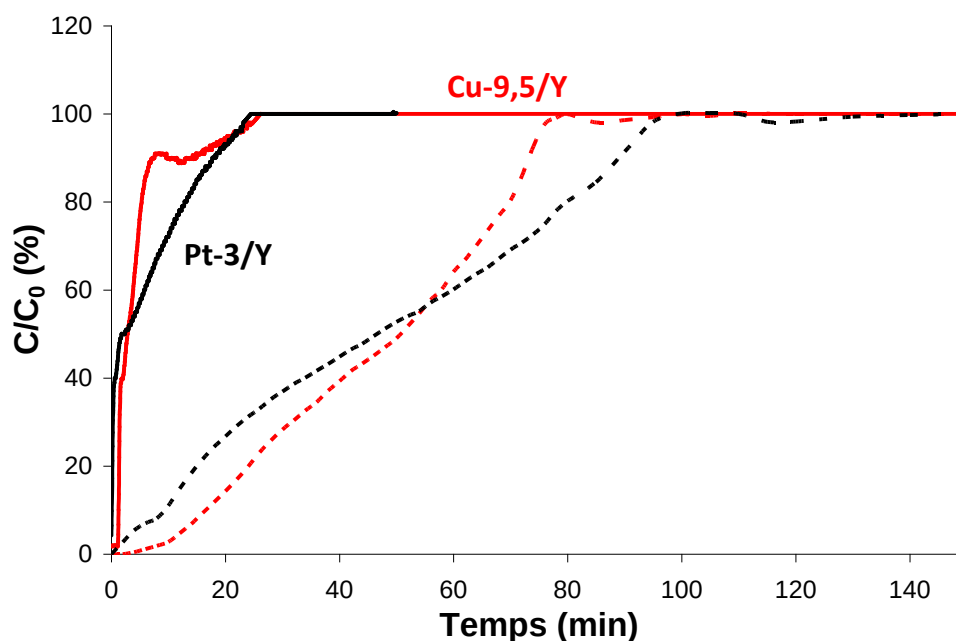


Figure 86: Courbes de percée effectuées des HC sur les zéolithes Pt-3/Y (courbe noire) et Cu-9,5/Y (courbe rouge); $m = 200\text{mg}$; trait plein: 6000 ppm HC éq. C_1 + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O_2 + 3% H_2O débit 250 mL/min; pointillés: 11 000 ppm HC éq. C_1 , débit 150 mL/min.

L'utilisation de conditions expérimentales différentes permet néanmoins de comparer la pente des courbes de percée ainsi que les quantités adsorbées à saturation. Les capacités d'adsorption ont été reportées dans le Tableau 37.

Zéolithe	HC seuls	Mélange complet
Pt-3/Y	12.2	1.3
Cu-9,5/Y	12.2	1.0

Tableau 37: Capacités d'adsorption (en mmol éq. C_1) des hydrocarbures en fonction de la zéolithe et du mélange réactionnel.

A la vue des courbes de percée, les capacités d'adsorption en HC des deux zéolithes ont diminué de 90% en présence d'eau, de CO et de NO (Tableau 37). Ainsi il ne faut plus que 20 minutes pour les deux zéolithes pour atteindre l'équilibre d'adsorption sous un mélange complet contre environ 80 et 100 minutes respectivement pour les zéolithes Cu-9,5/Y et Pt-3/Y dans le cas du mélange composé de $C_3 + C_7 + C_{10}$ uniquement. Les zéolithes modifiées semblent donc être légèrement plus stables que la zéolithe parent pour laquelle une diminution de 96% avait été observée (cf. Chapitre III).

En résumé, la diminution des capacités d'adsorption sur les zéolithes à faibles rapports Si/Al modifiées ou non reste un handicap majeur dans l'optique de l'utilisation de ces matériaux comme adsorbant potentiels pour des applications de type "cold-start". Au chapitre

III, nous avons montré que cette difficulté pouvait être en partie contournée par l'utilisation de rapports Si/Al plus élevés.

III.2. Performance des zéolithes modifiées lors des tests "cold-start"

III.2.1. Quantification des hydrocarbures émis

La Figure 87 représente les profils d'adsorption/désorption des HC totaux lors d'une montée en température rapide de 35 à 500°C ($v = 20$ °C/min, ce qui permet de simuler les conditions "cold-start". Pour rappel, les zéolithes ont été d'abord prétraitées in situ à 500°C sous Ar. La température a été ensuite redescendue à 35°C, et il n'y a pas eu d'adsorption préalable des HC à température ambiante.

Les signaux obtenus par détecteur FID et analysés en parallèle par spectrométrie de masse peuvent être décrits de la manière suivante:

- A $T < 200-250^{\circ}\text{C}$, l'adsorption des HC prédomine devant leur désorption (ou leur oxydation). Pour la plupart des zéolithes, le toluène et le décane représentent la majeure partie des composés adsorbés, hormis pour la zéolithe Cu-9.5/Y qui a une forte interaction avec le propène (Figure 87).
- Vers $260-275^{\circ}\text{C}$, un pic intense d'HC est généralement observé, dû à l'émission de décane et toluène essentiellement.
- A $T > 260-275^{\circ}\text{C}$, les émissions sont à nouveau inférieures à C_0 en raison de la prédominance des phénomènes d'oxydation due à la présence d' O_2 dans le mélange (cf. partie suivante).

Les différentes zéolithes présentent un maximum d'émission compris en 260 et 275°C, excepté pour la zéolithe Pt-3/Y dont le maximum est centré à 240°C mais où un exotherme est également observé. En effet, la zéolithe Pt-3/Y ayant des propriétés très oxydantes par nature, la réaction de combustion des hydrocarbures démarre très tôt (à partir de 135 °C, Figure 88). De plus les températures d'émission semblent relativement proches de celles trouvées lors de la TPD sous atmosphère inerte. Avec une simple étude sous atmosphère inerte, il serait donc possible de prévoir approximativement les températures d'émission des hydrocarbures en test "cold-start". Un second pic d'émission peut être observé à plus basse température (entre 40 et 50°C) correspondant à l'émission de propène physisorbé dans la zéolithe. L'attribution du pic au propène a pu être confirmée par la spectrométrie de masse branchée en parallèle. La

zéolithe Cu-9,5/Y est la seule à ne pas présenter ce pic de désorption à basse température, indiquant là encore les interactions particulières entre le cation Cu^+ et le propène.

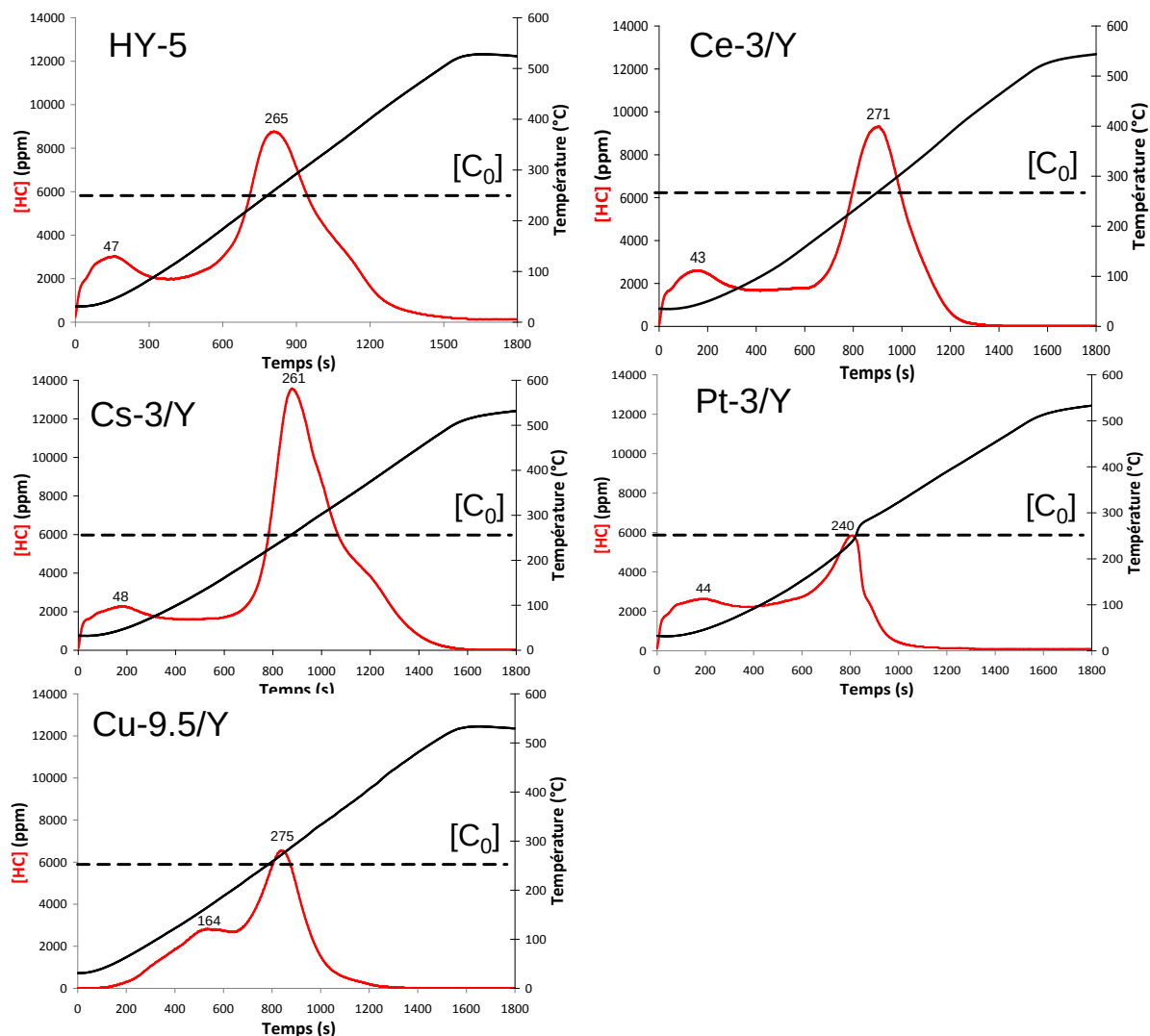


Figure 87: Profils d'émission des hydrocarbures lors d'un test "cold-start" en fonction du cation échangé; m = 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C_1 + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O_2 + 3% H_2O , débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

Afin de comparer les tests "cold-start" aux TPD sous atmosphère inerte, les températures des différents pics de désorption sont rassemblées dans le Tableau 38. Le profil général des courbes sera plus large en absence d'inhibiteur en raison d'une adsorption plus forte et d'une quantité adsorbée plus importante. D'autre part, une certaine concordance est trouvée pour les pics à hautes températures ($T > 250^\circ\text{C}$). En revanche les pics à basses températures sont observés en test "cold-start" en raison d'une compétition d'adsorption avec l'eau.

Zéolithe	HY-5	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Pt-3/Y	Cu-9.5/Y
T° _{max cold-start}	47, 265	43, 271	48, 261	47, 240	164, 275
T° _{max TPD inerte}	135, 275	135, 295	135, 275	155, 295	135, 255, 295
% éliminé	53	60	41	71	75

Tableau 38: T_{max} obtenus par test "cold-start" et TPD sous atmosphère inerte (°C) et pourcentage d'HC éliminés en fonction de l'espèce métallique; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

En intégrant la partie située entre le profil FID et la valeur de [C₀], il est possible de calculer pour chaque matériau le pourcentage d'hydrocarbures éliminés. Le pourcentage d'hydrocarbures éliminés varie entre 41% pour la zéolithe Cs-3/Y et 75% pour la zéolithe Cu-9.5/Y. Le pourcentage supérieur d'hydrocarbures éliminés par les zéolithes Pt-3/Y et Cu-9.5/Y est lié respectivement aux réactions d'oxydation totale et à la réduction des NO_x par les HC. Dans tous les cas, excepté pour la zéolithe Cs-3/Y le pourcentage d'hydrocarbures éliminé sera supérieur à la zéolithe HY-5 (53%) après modification de l'espèce métallique.

III.2.2. Oxydation des hydrocarbures

Le profil d'émission des hydrocarbures est donc intimement lié à celui des produits d'oxydation (CO/CO₂). La Figure 88 représente les profils d'émission en CO et CO₂ pour les différents matériaux en fonction du temps.

La température de début d'oxydation est autour de 350°C pour les zéolithes HY-5, Ce-3/Y et Cs-3/Y mais chute à 300°C pour la zéolithe Cu-9,5/Y et 250°C pour la zéolithe Pt-3/Y. Ces températures sont évidemment à mettre en relation avec le caractère plus ou moins oxydant des espèces métalliques présentes et suit l'ordre suivant: Pt >> Cu >> Ce > Cs. Pour l'ensemble des zéolithes modifiées, les réactions d'oxydation conduisent majoritairement à la formation de CO₂ et à la formation minoritaire de CO. Le maximum de production du CO₂ est situé à 500°C pour les zéolithes HY-5, Ce-3/Y, Cu-9,5/Y et Cs-3/Y. En revanche la zéolithe Pt-3/Y présente des températures de démarrage d'oxydation à partir de 130°C avec une augmentation brutale à partir de 200°C. Ce comportement est lié aux propriétés oxydantes du platine réduit présent en surface du matériau. Le profil de cet échantillon est typique d'un catalyseur d'oxydation où l'intégralité des produits carbonés sont oxydés en CO₂.

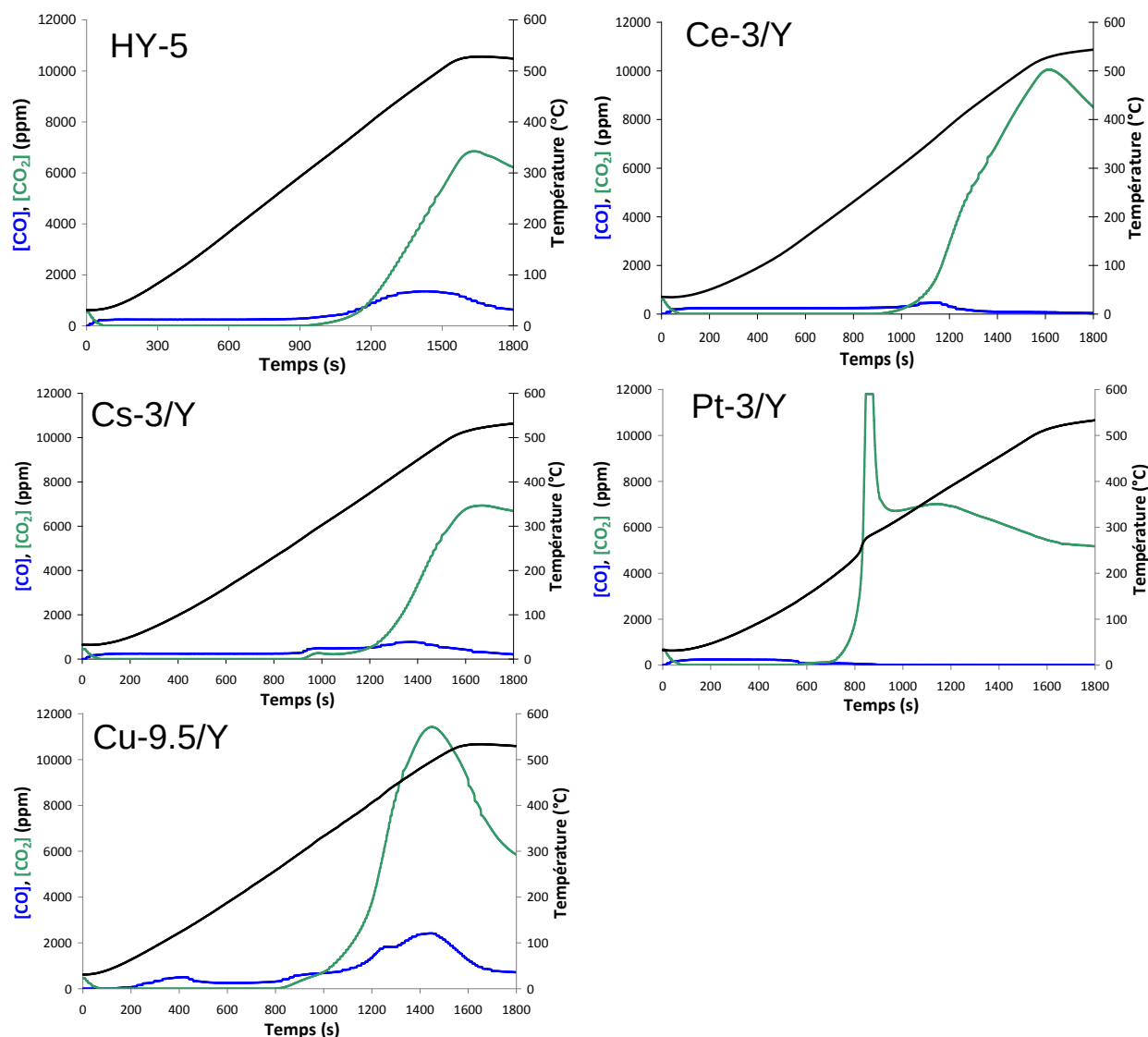


Figure 88: Profils d'émission des produits d'oxydations (CO et CO₂) lors d'un test "cold-start" en fonction du cation échangé; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

Une formation de CO est observable sur les zéolites HY-5, Cs-3/Y et Cu-9.5/Y. Cette formation peut provenir d'une oxydation incomplète des HC par O₂ mais également comme produit des réactions de réduction des oxydes d'azote par les hydrocarbures. Néanmoins, les zéolites Ce-3/Y et Pt-3/Y sont sélectives pour la formation de CO₂ uniquement.

Zéolithe	HY-5	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Pt-3/Y	Cu-9,5/Y
CO (mmol/g)	0.46	0	0.15	0	0.80
CO ₂ (mmol/g)	2.45	4.05	2.35	5.35	4.60
CO ₂ /CO	5.3	∞	15.7	∞	5.8

Tableau 39: Quantités émises de CO et CO₂ en fonction de la zéolithe; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

L'émission des produits d'oxydation a été quantifiée et le Tableau 39 récapitule les valeurs pour CO et CO₂ provenant de la combustion des hydrocarbures.

- Comme cela était prévisible d'après les TPD sous He/O₂ (cf. partie II.3.1), les zéolithes Cu-9,5/Y et Pt-3/Y sont les plus oxydantes (Tableau 39).
- La zéolithe Cs-3/Y présente des propriétés moins oxydantes (2.5 mmol/g) que la zéolithe parent (2.91 mmol/g de CO_x), alors que la zéolithe Ce-3/Y est plus active en oxydation que la zéolithe HY-5.
- La zéolithe Pt-3/Y permet d'éliminer tout le CO (converti en CO₂).

III.2.3. Performances en réduction des oxydes d'azote

Le dernier point des tests "cold-start" concerne les performances en réduction des oxydes d'azote. La Figure 89 représente les profils des NO_x et le Tableau 40 rassemble les températures de conversion des NO_x ainsi que le pourcentage transformé en N₂ pour chaque zéolithe modifiée.

Zéolithe	HY-5	Ce-3/Y	Cs-3/Y	Pt-3/Y	Cu-9.5/Y
Fenêtre de conversion des NO_x (°C)	165-270	90-230	200-315	120-300	300-530
T_{max} de conversion des NO_x (°C)	215	145	270	280	510
% N₂	47	57	46	42	63

Tableau 40: Plage de températures de conversion des NO_x, T_{max} (°C) et pourcentage de conversion en N₂.

Classiquement, les températures et l'activité en conversion des NO_x vont dépendre de la nature des espèces métalliques incorporées:

- Les zéolithes imprégnées au césium et au platine présentent une activité comparable à la zéolithe HY-5 où une réduction des NO_x entre 42-47% est observée vers 215-280°C. Cependant, il est possible d'observer sur la zéolithe Pt-3/Y une fenêtre de réduction élargie et une émission d'environ 40 ppm de N₂O à 280°C, en raison de la présence de Pt° ($2 \text{ NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$).

- La zéolithe Ce-3/Y présente une réduction des NO_x légèrement supérieure avec un maximum de 57% à 145°C.
- La zéolithe Cu-9,5/Y présente d'abord une émission de NO_x à basse température (T<100°C) puis une réduction à plus haute température (250<T<530°C). Un résultat similaire avait été observé lors des TPD sous He/NO/O₂ (cf. partie II.3.2). Une adsorption de NO sous forme nitrosyle ou dinitrosyle sur les sites Cu^{x+}, mise en évidence par Hadjiivanov [76] permet de justifier ici la désorption observée à faible température.

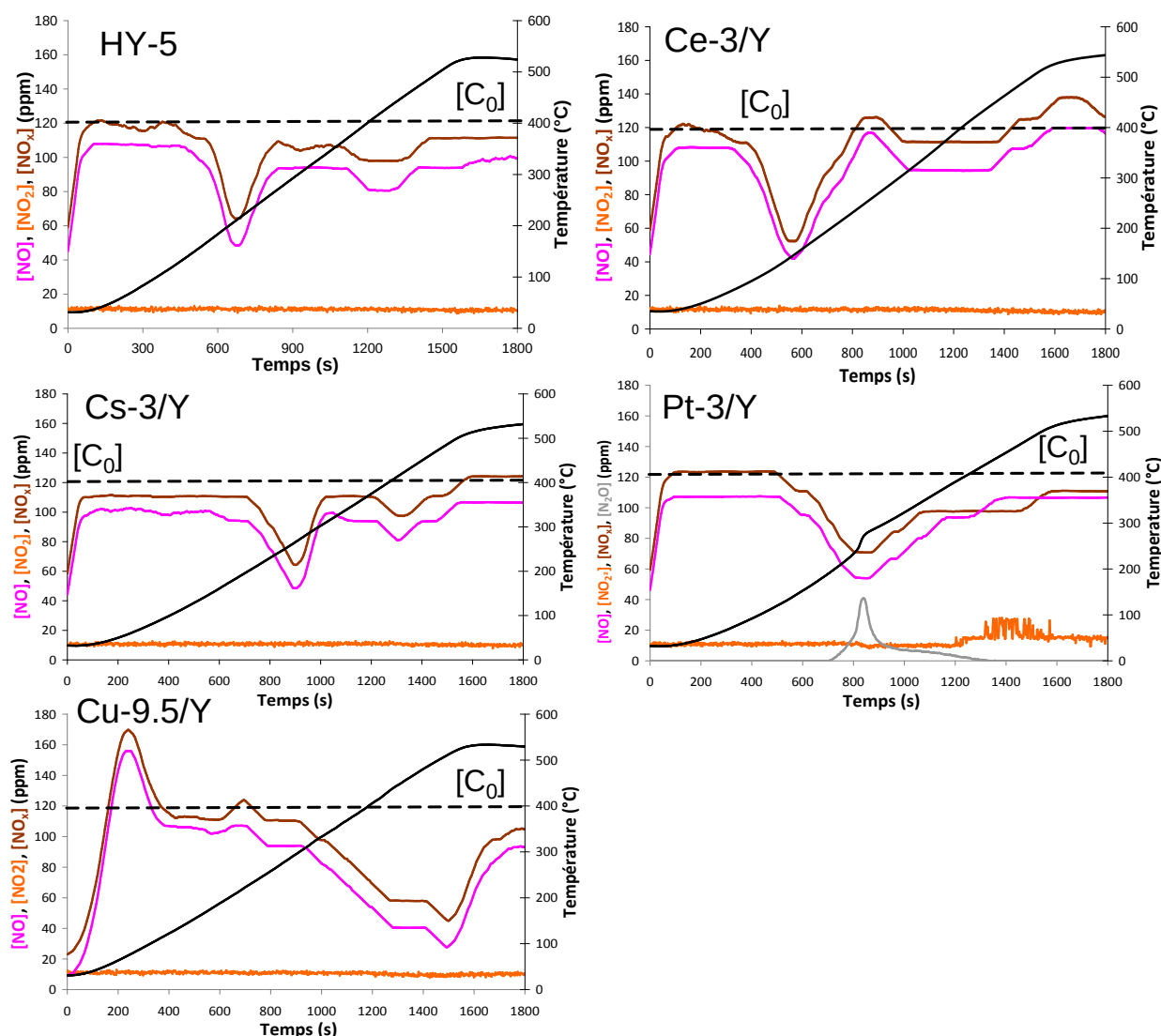


Figure 89: Profils d'émission des NO_x lors d'un test "cold-start" en fonction du cation échangé; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

L'activité plus modérée des zéolites HY-5, Cs-3/Y peut être expliquée par une faible activité en oxydation partielle des hydrocarbures servant d'intermédiaire dans la réaction de

déNO_x. Au contraire, la zéolithe Pt-3/Y est "trop oxydante" et la réaction d'oxydation totale est privilégiée à basse température, et il manque de bons réducteurs pour de la réduction des NO_x. Il est donc important d'avoir simultanément dans la zéolithe des sites d'oxydation des hydrocarbures (généralement les sites de Brönsted ou des phases métalliques ou oxydes) mais également des sites de réduction des oxydes d'azote (généralement des cations isolés).

III.2.4. Stabilité des zéolithes modifiées dans les conditions "cold-start"

Comme au chapitre précédent, la stabilité des matériaux a été étudiée en effectuant 4 tests "cold-start" successifs. Seuls les composés présentant une évolution au cours des cycles sont représentés.

a) Zéolithe Pt-3/Y

Concernant la zéolithe Pt-3/Y, une évolution est observée entre le premier et le second cycle, suivie d'une stabilisation sur les cycles suivants. Pendant cette période, la quantité émise d'hydrocarbures et leur température maximale d'émission sont diminuées. En revanche, le pic de propène détecté pendant le premier cycle à 44°C disparaît pour les cycles suivants. La température maximale d'émission du CO₂ diminue pour passer de 280°C environ à 240°C, alors qu'une part plus importante du CO et des HC émis est oxydée.

Pour les composés azotés (NO, NO₂ et N₂O), une évolution est également constatée entre le 1^{er} et 2^{ème} cycle suivie d'une stabilisation:

- La quantité de NO₂ produite par oxydation du NO augmente après le 1^{er} cycle
- Celle de N₂O également et l'émission a lieu à plus basse température
- La quantité de NO_x convertie augmente.

L'ensemble de ces résultats semble pouvoir être expliqué par un frittage et/ou une réduction supplémentaire du Pt entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle. En effet, il est connu que le Pt métallique catalyse à la fois les réactions d'oxydation (CO, HC → CO₂; NO → NO₂) et la production de N₂O dans les réactions de type SCR. Il est donc probable que la fraction du Pt présente sous forme Pt²⁺ (cf. partie I) ait subi une réduction par les HC adsorbés lors du 1^{er} cycle. Au bout de ce cycle, le Pt se retrouve "stabilisé" et les mêmes évolutions sont alors

constatées sur les cycles suivants. De tels phénomènes ont été observés sur des catalyseurs PtBa/Al₂O₃ utilisés comme modèles pour des applications de type piège à NO_x [77].

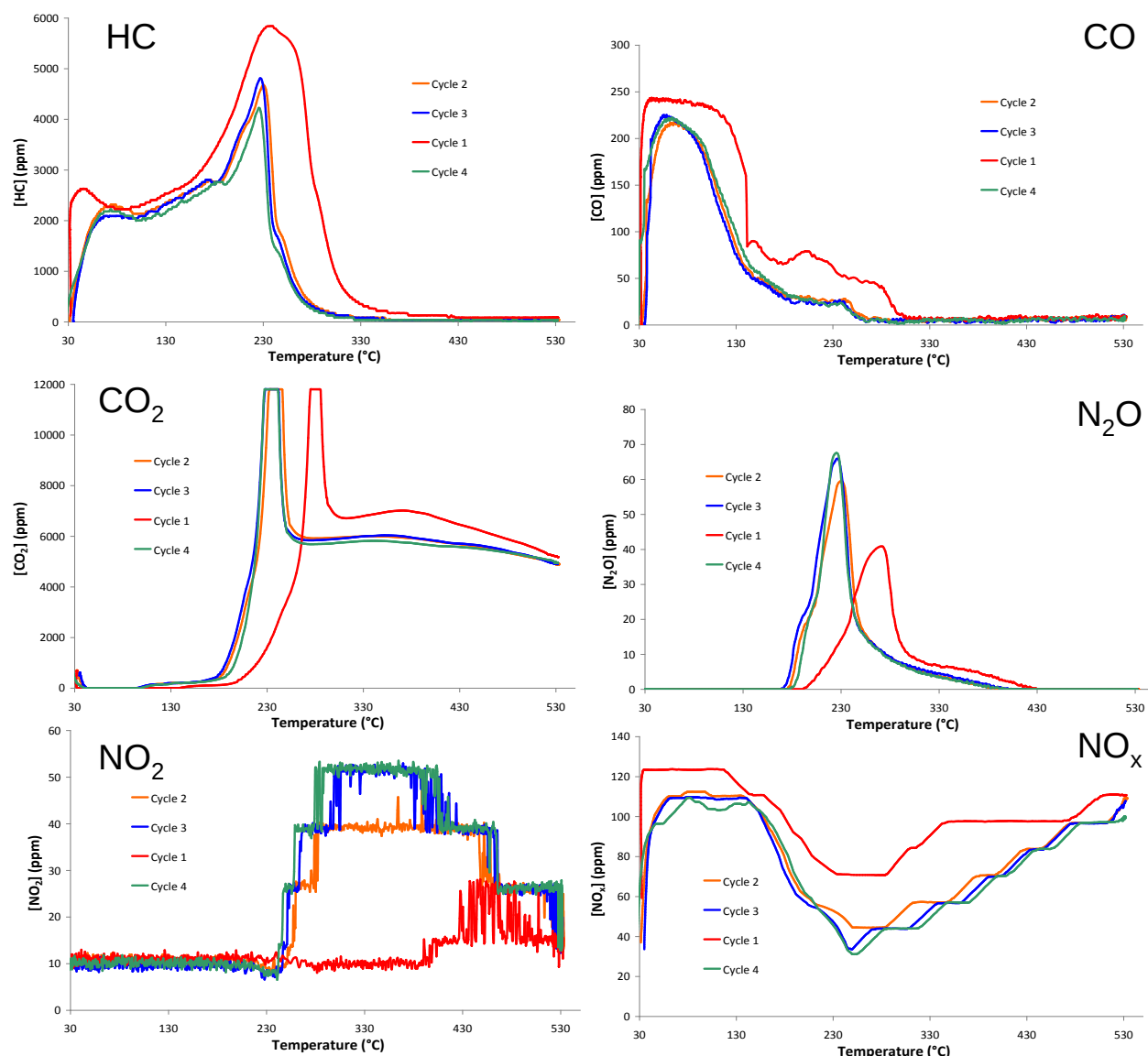


Figure 90: Profils d'émissions des différents polluants et produits en fonction des cycles sur la zéolithe Pt-3/Y.

b) Zéolithe Cu-9.5/Y

Par contraste avec la zéolithe Pt-3/Y, la zéolithe Cu-9.5/Y ne semble toujours pas complètement "stabilisée" au bout de 4 cycles (Figure 91). Globalement:

- Les adsorptions du propène, CO et NO observées à basse température diminuent fortement après le 1^{er} cycle.
- Les quantités de NO_x converties en N₂ diminuent également après le 1^{er} cycle alors qu'une partie plus importante du CO est oxydée en CO₂.

Ceci peut s'expliquer par une évolution rapide de l'état du cuivre entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle, puis une évolution plus lente ensuite. Les résultats semblent montrer soit une perte de la dispersion initiale du cuivre au cours des différents cycles, soit un changement de localisation dans la structure le rendant moins accessible pour l'adsorption de NO, CO et des HC, et moins actif pour la réduction des NO_x.

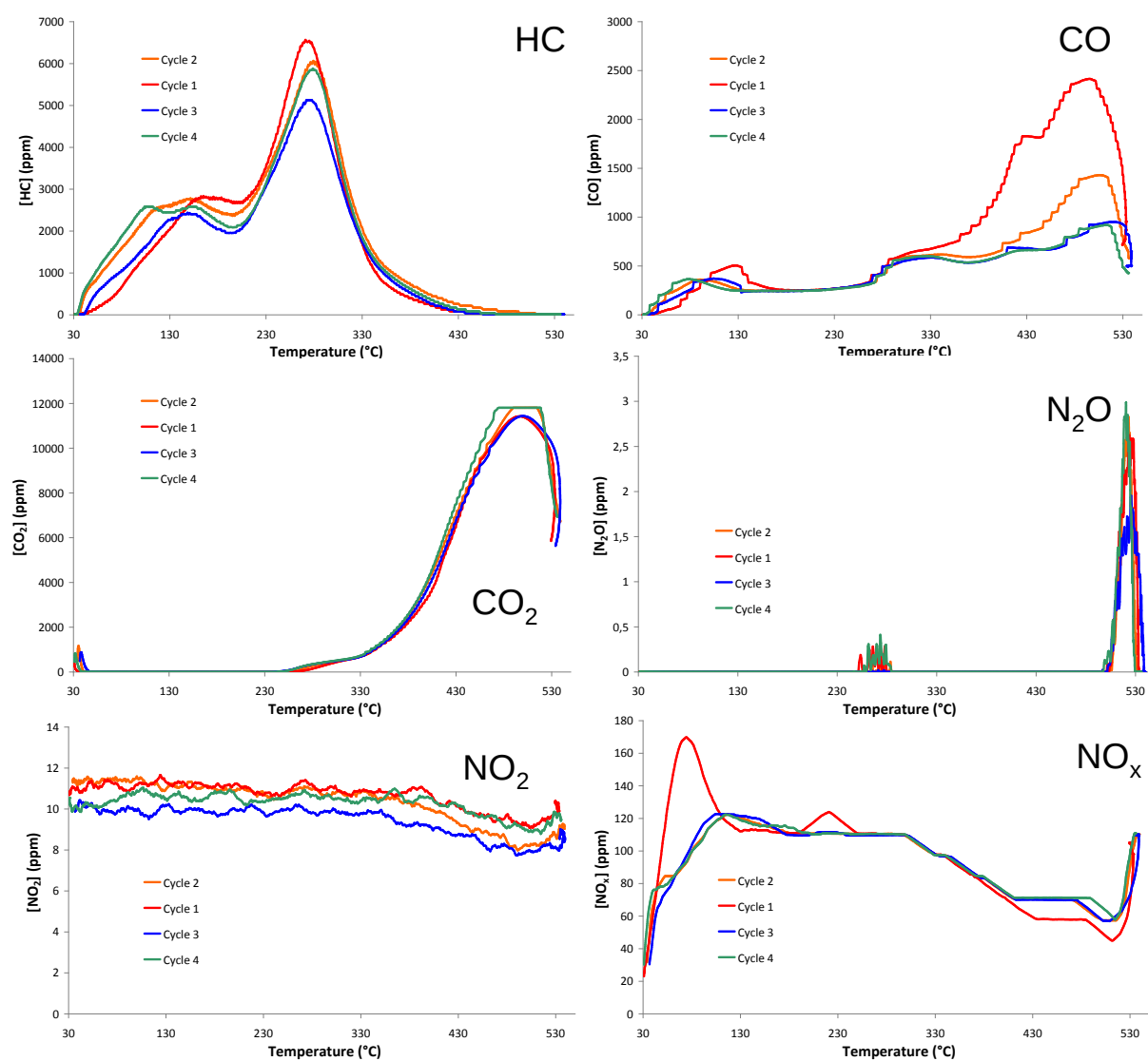


Figure 91: Profils d'émissions des différents polluants en fonction des cycles sur la zéolithe Cu-9.5/Y.

N.B: Les échelles utilisées pour Cu-9.5/Y sont différentes de celles utilisées pour Pt-3/Y afin de mieux observer les évolutions.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons cherché d'abord à caractériser les zéolithes modifiées par échange (Cu) ou imprégnation (Cs, Ce, Pt) afin d'obtenir des informations sur la dispersion, la localisation et l'état d'oxydation des espèces métalliques incorporées. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de ces espèces sur les propriétés d'adsorption en absence/présence d'inhibiteurs (H₂O, CO, NO, ...). Enfin, nous avons testé les performances de certains de ces matériaux dans des conditions proches de l'application "cold-start".

Les différentes techniques de caractérisation employées (porosimétrie à l'azote, DR UV-Vis, DRX, FTIR du CO, NO et de la pyridine adsorbée) indiquent:

- L'existence de nanocristallites de CeO₂ présents sur la surface externe de la zéolithe Ce-3/Y.
- La présence majoritaire de Pt sous forme réduite Pt⁰ ou Pt_n^{x+} sur la surface de la zéolithe et minoritaire sous forme oxydée Pt²⁺ dans la porosité interne.
- La présence de cuivre sous forme Cu⁺ et/ou Cu²⁺ sur les sites d'échanges S_I, S_{II} et S_{III}.

Les courbes de percée réalisées en présence du mélange modèle d'HC et les TPD sous atmosphères inertes et réactives ont permis de mettre en évidence différents effets en fonction de la nature de l'espèce métallique incorporée:

- Assez généralement, les espèces métalliques introduites offrent des nouveaux sites d'adsorption pour les insaturés. En conséquence, l'adsorption non spécifique du décane sur les parois est défavorisée.
- L'existence de sites acides de Lewis supplémentaires induit des températures de désorption plus élevées pour le toluène sous atmosphère inerte et une forte émission de CO₂ sous atmosphère réactive. Les zéolithes échangées au cuivre ont le comportement attendu de catalyseurs SCR.
- La zéolithe Pt-3/Y adsorbe davantage de propène et toluène qui seront oxydés totalement en CO₂ à partir de 300°C sous atmosphère oxydante (He/O₂). Cette zéolithe a le comportement typique d'un catalyseur d'oxydation.

Les tests réalisés dans des conditions proches de l'application "cold-start" ont mis en évidence:

- Une adsorption compétitive entre l'eau et les HC, diminuant de 90% les capacités d'adsorption à saturation des zéolithes modifiées contre 96% pour la zéolithe parent. Ceci est dû au faible rapport Si/Al qui favorise l'adsorption d'eau sur les sites acides, ce qui inhibe en retour l'adsorption des HC
- Les zéolithes modifiées peuvent être classées pour l'élimination des HC comme suit:



- En ce qui concerne la réduction des oxydes d'azote, l'activité suit l'ordre suivant:



- La zéolithe Pt-3/Y est rapidement stabilisée après deux cycles "cold-start" alors que l'échantillon échangé au cuivre n'est toujours pas stabilisé après 4 cycles, en raison d'une sensibilité des sites rédox aux conditions expérimentales.

Références

- [1] G. D. Pirngruber, P. Raybaud, Y. Belmabkhout, J. Cejka, A. Zukal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13534–13546.
- [2] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry*. Editions Technip, Paris (2005).
- [3] C. Pichon, Thèse- Université de Bourgogne, Dijon (1999).
- [4] Z. Hlavathy, P. Tetenyi, *Appl. Surf. Sci.* 152 1999 19–24.
- [5] T.S. Mozer, F.B. Passos, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 13369-13378.
- [6] Hanbo Zou, Shengzhou Chen, Zili Liu, Weiming Lin, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9324-9333.
- [7] K. Bahranowski, R. Dula, M. Gasior, M. Łabanowska, A. Michalik, L.A. Vartikian, E.M. Serwicka, *Appl. Clay Science* 18 2001 93–101.
- [8] F. Diehl, J. Barbier Jr., D. Duprez, I. Guibard, G. Mabilon, *Appl. Catal. B* 95 (2010) 217–227.
- [9] Parthasarathi Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde, *J. Catalysis* 196, (2000) 293–301.
- [10] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, H.K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 175 (1979) 56.
- [11] J. Engeldinger, C. Domke, M. Richter, U. Bentrup, *Appl. Catal. A* 382 (2010) 303–311.
- [12] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New-York, 1974.
- [13] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collectin of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New-York, 2001.
- [14] C. Kladis, S.K. Bhargava, K. Foger., D.B. Akolekar, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 243–249.
- [15] X.C. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* 95 (2002) 299–307.
- [16] Z. Sarbak, M. Lewandowski, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 317.
- [17] P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 483-494.
- [18] K.S. Ryu, M.N. Bae, Y. Kim, K. Seff, *Micropor. Mesopor. Mater.* 71 (2004) 65-75.
- [19] Maciej Trejda, M. Ziolk, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, *J. Catal.* 281 (2011) 169-176.
- [20] S. Dzwigaj, M. Che, *Catal. Today* 169 (2011) 232-241.
- [21] P. Borón, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łatka, T. Shishido, J.M. Krafft, S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B* 138-139 (2013) 434-445.
- [22] U.D. Joshi, P.N. Joshi, S.S. Tamhankar, V.V. Joshi, V.P. Shiralkar, *J. Coll. Int. Sci.* 235 (2001) 135-143.
- [23] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* 32 (1976) 741-767.
- [24] E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, J. Copa, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 313.
- [25] H. Koller, B. Burger, A.M. Schneider, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Micropor. Mater.* 5 (1995) 219.
- [26] Bahaa M. Abu-Zied, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 139 (2011) 59-66.
- [27] A. Delabie, K. Pierloot, M.H. Grootheart, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37 (2000) 209-222.
- [28] Y. Yang, F. Su, S. Zhang, W. Guo, X. Yuan, Y. Guo, *Colloids and Surfaces A* 415 (2012) 399–405.
- [29] K.C. Petalidou, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 140-141 (2013) 333-347.
- [30] G. Ranga Rao, H. Ranjan Sahu, *Proc. Indian Acad. Sci.* 113 (2001) 651-658.
- [31] M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H.M. Ismail, G.A.H. Mekhemer, *Coll. And Surf. A* 127 (1997) 47-56.
- [32] Braja Gopal Mishra, G. Ranga Ra, *J. Mol. Catal. A.* 243 (2006) 204-213.
- [33] B. Kalita, A.K. Talukdar, *Mater. Chem. and Phys.* 133 (2012) 713-717.
- [34] Z. Wangcheng, L. Guanzhong, G. Yanglong, G. Yun, W. Yanqin, W. Yunsong, Z. Zhigang, L. Xiaohui, *J. Rare Earths* 26 (2008) 515.
- [35] A. Solomennikov, A. Davydov, *Kinet. Katal.* 25 (1984) 403.
- [36] L. Marchese, M.R. Boccuci, S. Coluccia, S. Lavagnino, A. Zecchina, L. Bonnevot, M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 653.
- [37] J.H. Kwak, H. Zhu, J.H. Lee, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Comm.* 48 (2012) 4758-4760.
- [38] P.A. Jacobs, H.K. Beyer, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1174.
- [39] P.A. Jacobs, W.D. Wilde, R.A. Schoonheydt, J.B. Uytterhoeven, H. Beyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 72 (1976) 1221.
- [40] J. Datka, P. Kozyra, *J. of Molecular Structure* 744-747 (2005) 991-996.
- [41] G.T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G.L. Marra, C. Lamberti, *J. Phys. Chem B* 104 (2000) 8641.
- [42] V.Yu. Borovkov, H.G. Karge, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 191 (1995) 2035.
- [43] V.Yu. Borovkov, M. Jiang, Y. Fu, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5010.
- [44] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307–511.

- [45] K. Chakarova, K. Hadjiivanov, G. Atanasova, K. Tenchev, J. of Mol. Cat. A 264 (2007) 270–279.
- [46] H.K. Shin, H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Watanabe, M. Iwamoto, C. Today 26 (1995) 13-21.
- [47] K.I. Hadjiivanov, Catal. Rev. Sci. Eng. 42 (2000) 71-144.
- [48] J. Szanyi, J.H. Kwak, H. Zhu, C.H.F. Peden, Phys. Chem. Chem. Phys 15 (2013) 2368.
- [49] V. Santos, thèse de doctorat, Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques, Université de Poitiers (2008).
- [50] F. Lonyi, J.H. Lunsford, J. Catal. 136 (1992) 566.
- [51] R. Carvajal, P.J. Chu and J.H. Lunsford, J. Catal. 125 (1990) 123
- [52] F. Benaliouche, Y. Boucheffa, P. Ayrault, S. Mignard, P. Magnoux, Micropor. Mesopor. Mater. 111 (2008) 80-88.
- [53] J. Engeldinger, C. Domke, M. Richter, U. Bentrup, Appl. Catal. A 382 (2010) 303–311.
- [54] B. Azambre, L. Zenbourny, J.V. Weber, P. Burg, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4570-4581.
- [55] B. Azambre, L. Zenbourny, P. Da Costa, S. Capela, S. Carpentier, A. Westermann, Catal. Today 176 (2011) 242-249.
- [56] J.-J.F. Saceda, K. Rintramee, S. Khabuanchalad, S. Prayoonpokarach, R.L. de Leon, J. Wittayakun J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 420–424.
- [57] C. Ramos Moreira, M. Maciel Pereira, X. Alcobé, N. Homs, J. Llorca, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, Micropor. Mesopor. Mater. 100 (2007) 276-286.
- [58] T. Frising, P. Leflaive, Micropor. Mesopor. Mater. 144 (2008) 24-63.
- [59] M. Jeffroy, A. Boutin, A.H. Fuchs, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 15059-15066.
- [60] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, J. Phys. Chem. C 111(2007) 1474-1479.
- [61] P. Mignon, P. Geerlings, R. Schoonheydt, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24947-24954.
- [62] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 1474-1479.
- [63] E. Makrlík, P. Toman, P. Vanura, B.A. Moyer, J. Mol. Struc. 1033 (2013) 14–18.
- [64] C. Coletti, N. Re, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 6563-6570.
- [65] A. de Mallmann, D. Barthomeuf, Zeolites 8 (1998).
- [66] S. Benard, A. Baylet, P. Vernoux, J. Luis Valverde, A. Giroir-Fendler, Catal. Comm. 36 (2013) 63–66.
- [67] J.L. Flores-Moreno, G. Delahay, F. Figueras, B. Coq, J. Catal. 236 (2005) 292-303.
- [68] M. Bęłtowska-Brzezinska, T. Łuczak, H. Baltruschat, U. Müller, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4793-4800.
- [69] J. Datka, E. Kukulska-Zajac, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17760-17766.
- [70] L. Becker, H. Forster, Appl. Catal. A 153 (1997) 31-41.
- [71] J.I. Park, J.K. Lee, J. Miyawaki, W.W. Pang, S.H Yoon, I. Mochida, Cat. Comm. 11 (2010) 1068–107.
- [72] A. Westermann, B. Azambre, Catal. Today 176 (2011) 441-448.
- [73] M.J. Castagnola, M.K. Neylon, C.L. Marshall, Catal. Today 96 (2004) 61–70.
- [74] M.L. Moura de Oliveira, C. Monteiro Silva, R. Moreno-Tost, T. Lopes Farias, A. Jimenez-Lopez, E. Rodríguez-Castellón, Appl. Catal. B 88 (2009) 420–429.
- [75] J.R.H. Ross, P. Clancy, Catal. Today 137 (2008) 146–156.
- [76] K. Hadjiivanov, Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (2000) 71–144.
- [77] J. Klein, thèse de doctorat, Effet de la combustion du noir de carbone sur l'adsorption des NOx sur un catalyseur quatre voies, Université de Haute Alsace (2011).

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION

Introduction

Les 2 chapitres précédents étaient consacrés à l'étude de l'adsorption des HC dans la structure faujasite (zéolithe Y). Différents paramètres ont été étudiés telles que les conditions expérimentales (mélange binaire ou ternaire), l'acidité de la zéolithe via différents rapports Si/Al (Chapitre III) mais également la nature du cation échangé (Chapitre IV). Cependant, ce travail ne serait pas complet si d'autres structures zéolithiques présentant des topologies de pores différentes n'étaient pas étudiées. Ainsi, dans ce chapitre, nous étudierons l'influence du type de structure sur les propriétés d'adsorption/désorption des hydrocarbures. Quand cela était possible, le rapport Si/Al a été maintenu proche de 15 afin de pouvoir établir des comparaisons entre les différentes structures. Les structures choisies sont parmi les plus disponibles commercialement : zéolithe HY-15 (FAU), zéolithe H β -25 (*BEA), zéolithe HZSM5-11 (MFI), zéolithe HMOR-20 (MOR), zéolithe HFER-20 (FER) et zéolithe 5A (LTA).

Il convient dans un premier temps de décrire chaque structure afin d'avoir une vision claire du réseau accessible aux différents hydrocarbures. Les zéolithes sont présentées suivant les structures à pores moyens/petits et les structures à larges pores.

I. Description des différentes structures

I.1. Zéolithes à moyens pores

1.1.1. Structure MFI (zéolithe HZSM5-11)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{96-x}O_{192}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n.

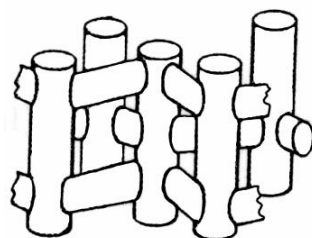


Figure 92: Représentation schématique de la structure MFI en trois dimensions (pores droits: canaux verticaux; pores zigzag: canaux horizontaux).

Elles possèdent un système de canaux droits et de canaux zigzag interconnectés (Figure 92). Les pores, constitués d'un enchaînement de 10 tétraèdres ont soit une forme quasi circulaire (5.3 x 5.6 Å), soit de forme elliptique (5.1 x 5.5 Å) (Figure 93).

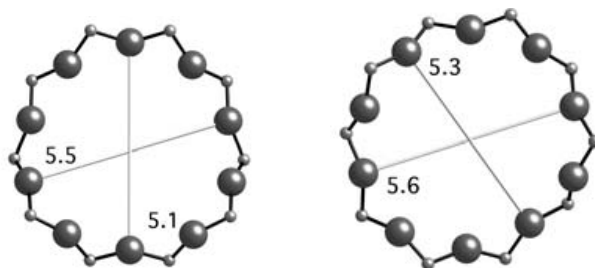


Figure 93: Représentation de l'ouverture des pores de la structure MFI.

1.1.2. Structure FER (zéolithe HFER-20)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{36-x}O_{72}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n. Elles possèdent deux systèmes de canaux interconnectés dont les uns possédant un enchaînement de 10 tétraèdres avec un diamètre de 4.5 x 5.4 Å et les autres possédant un enchaînement de 8 tétraèdres et un diamètre de 4.8 x 3.5 Å (Figure 95). Il a été remarqué dans la bibliographie que les pores à 8 tétraèdres sont trop étroits par rapport aux alcanes comme le n-butane (diamètre cinétique 4.3 Å) pour qu'ils puissent y entrer [1]. Le réseau poreux accessible se résume ainsi à un système unidimensionnel composé uniquement des pores à 10 tétraèdres. Une représentation de la charpente selon l'axe [001] est visible sur la Figure 94.

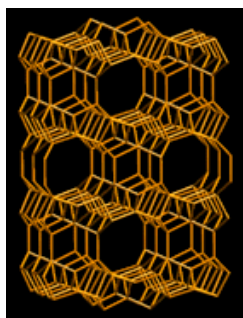


Figure 94: Représentation de la charpente de la structure FER selon l'axe [001].

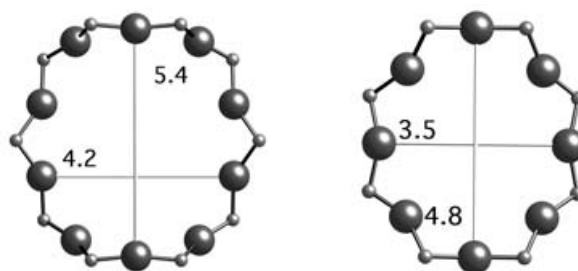


Figure 95: Représentation de l'ouverture des pores de la structure FER.

1.1.3. Structure Linde A (zéolithe 5A)

La zéolithe 5A de structure Linde A est constituée d'un enchaînement de cages sodalites. Le réseau de la zéolithe 5A (structure Linde A) est composé par des cages sodalites (cages β) d'un diamètre de 0,66 nm, qui sont connectées entre elles par un cube (élément d4R) dont la fenêtre est de 0,23 nm (Figure 97).

Des fenêtres similaires lient les cages sodalites aux supercages (ou cages α) d'un diamètre moyen de 1,18 nm, nm formant le réseau poreux accessible. Enfin les supercages sont liés entre elles par des fenêtres de 8 tétraèdres dont le diamètre dépend du cation compensateur utilisé.

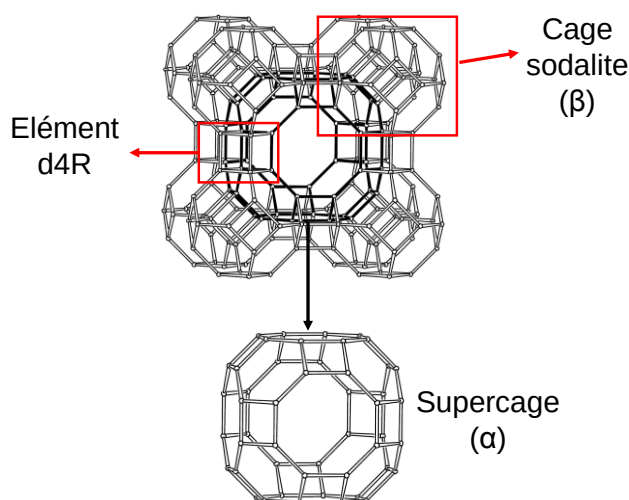


Figure 96: Représentation de la charpente de la structure LTA selon l'axe [100].

En présence de Ca^{2+} comme cation, ces fenêtres ont un diamètre moyen de 0,5 nm. Les molécules plus grosses que l'eau ou l'ammoniac n'ont accès uniquement qu'aux supercages et ne peuvent pas passer à l'intérieur des espaces libres des cages sodalites. Ainsi, de nombreux aspects liés à l'adsorption des hydrocarbures dans cette partie consisteront en un réseau interne confiné tridimensionnel constitué des supercages interconnectées (Figure 97).

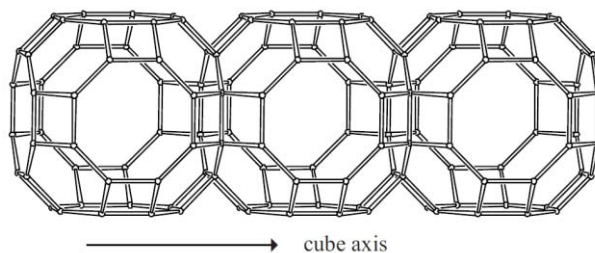


Figure 97: Réseau de supercages accessibles aux hydrocarbures.

1.2. Zéolithes à larges pores

1.2.1. Structure MOR (zéolithe HMOR-20)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{48-x}O_{96}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n. Elles possèdent deux systèmes de canaux interconnectés dont les canaux principaux sont limités par des ouvertures à 12 tétraèdres de dimension 7.0 x 6.5 Å. Les autres composés de 8 tétraèdres ont une dimension de 2.6 x 5.7 Å limitant complètement l'accès à de nombreuses molécules et notamment les hydrocarbures (Figure 98). C'est pour cette raison que l'on assimilera cette zéolithe comme unidimensionnelle.

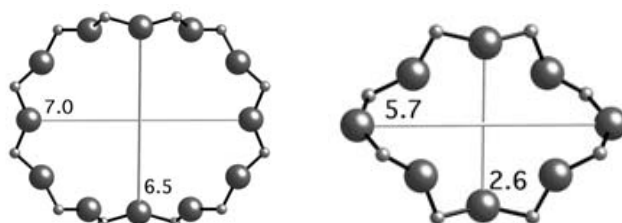


Figure 98: Représentation de l'ouverture des pores de la structure MOR [6].

Une représentation de la charpente est présentée sur la Figure 99.

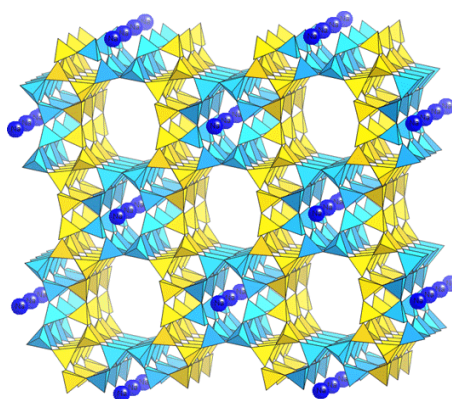


Figure 99: Représentation de la charpente de la structure MOR.

1.2.2. Structure FAU (zéolithe HY-15)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{192-x}O_{384}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n.

Le réseau de la zéolithe HY (structure FAU) est composé par des cages sodalites (cages β) d'un diamètre de 0,66 nm, qui sont connectées entre elles par un prisme hexagonal dont la fenêtre est de 0,23 nm (Figure 100). Des fenêtres similaires lient les cages sodalites aux supercages (ou cages α) d'un diamètre moyen de 1,18 nm, nm formant le réseau poreux accessible.

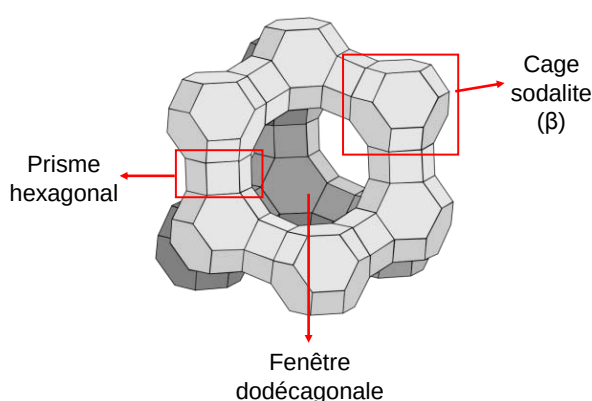


Figure 100: Représentation de la charpente de la structure FAU.

Enfin les supercages sont liées entre elles par des fenêtres de 8 tétraèdres dont le diamètre moyen est de 0.74 nm (Figure 101). Les molécules plus grosses que l'eau ou l'ammoniac n'ont accès uniquement qu'aux supercages et ne peuvent pas passer à l'intérieur des espaces libres des cages sodalites. Ainsi, de nombreux aspects liés à l'adsorption des hydrocarbures dans cette partie consisteront en un réseau interne confiné tridimensionnel constitué des supercages interconnectés.

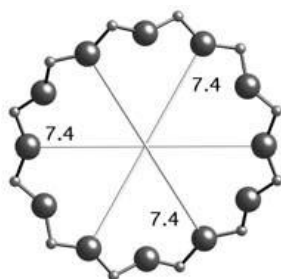


Figure 101: Représentation de l'ouverture des pores de la structure FAU [6].

1.2.3. Structure *BEA (zéolithe H β -25)

Les zéolithes appartenant à ce type de structure ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_{64-x}O_{128}]$, où M représente le cation compensateur de charges de valence n.

La zéolithe β est une zéolithe tridimensionnelle dont les pores d'une taille de 6.6 x 7.7 Å et 5.6 x 5.6 Å sont constitués de 12 tétraèdres. Ils forment ainsi un système de pores droits selon l'axe x et y, interconnectés selon l'axe z. Ainsi, l'intégralité du réseau poreux est accessible à l'ensemble des hydrocarbures.

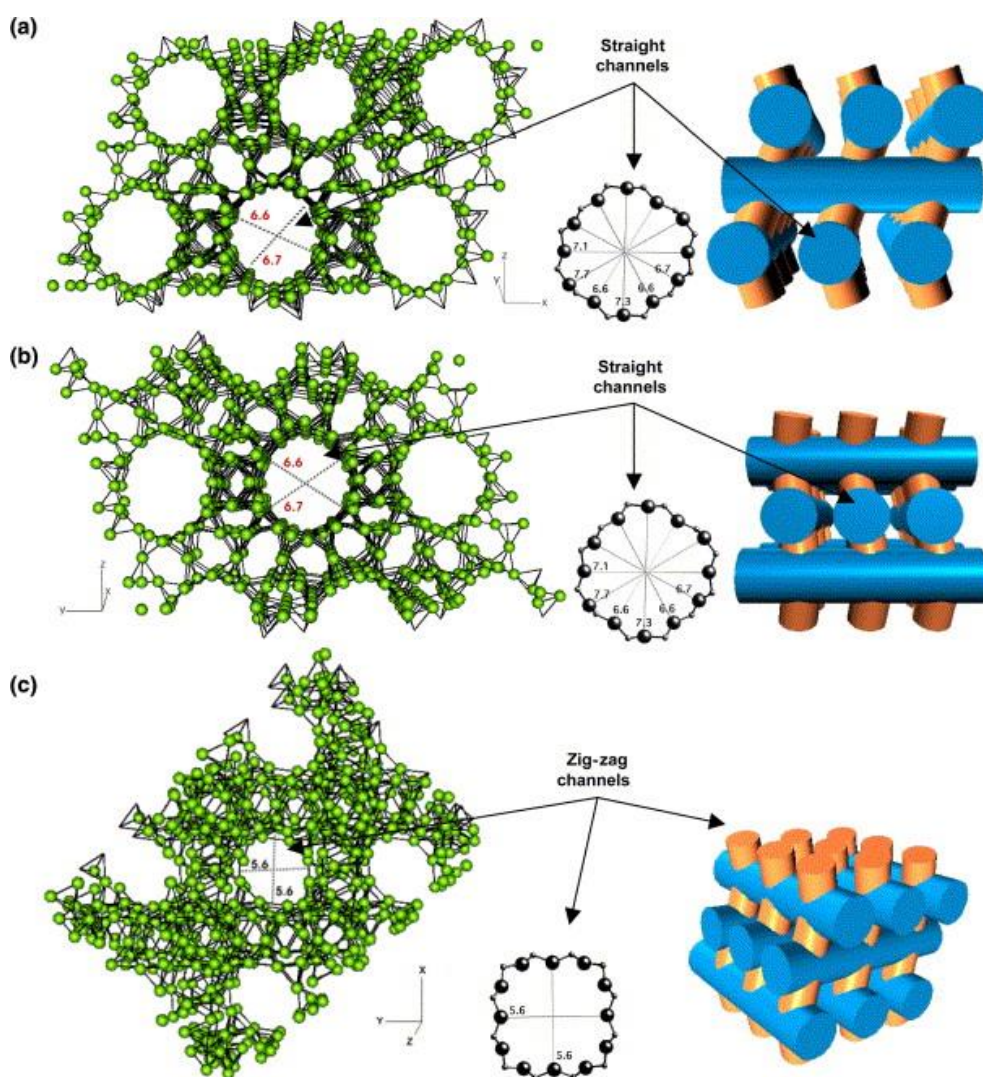


Figure 102: Représentation de la structure *BEA [6]

Dans ce chapitre, nous allons d'abord aborder la caractérisation de ces différentes structures par porosimétrie à l'azote, DRX, spectroscopie infrarouge en mode ATR et spectroscopie infrarouge de la pyridine adsorbée. Dans un second temps, nous étudierons l'adsorption/désorption du mélange modèle d'HC en absence d'inhibiteur. Enfin, dans un

dernier temps, nous allons étudier les performances des différentes structures par des tests complets (simulation "cold-start").

II. Caractérisation des différentes zéolithes commerciales

Le Tableau 6 rappelle les principales caractéristiques des différentes zéolithes étudiées dans ce chapitre dont le descriptif détaillé de chaque structure est donné en introduction.

Dénomination	Structure	Contre Ion	Rapport Si/Al	Taille des pores (Å)/ (Nb de T)
HMOR-20	MOR (1D)	H ⁺	20	6.5x7 / (12)
HFER-20	FER (2D)	H ⁺	20	3.5x4.8 / (8) 4.2x5.4 / (10)
5A	LTA (3D)	Ca ²⁺	2	5 / (8)
HZSM5-11	MFI (3D)	H ⁺	11.5	5.3x5.6 (10) 5.1x5.5 (10)
Hβ-25	*BEA (3D)	H ⁺	25	5.6x5.6 / (12) 6.6x7.6 / (12)
HY-15	FAU (3D)	H ⁺	15	7.4x7.4 / (12)

Tableau 41: Nature et caractéristiques des zéolithes commerciales

II.1. *Caractérisation texturale et structurale*

II.1.1. Porosimétrie à l'azote

Les différentes zéolithes présentant des tailles et formes de pores différentes, la mesure de la porosité interne (surface et volume microporeux) dépend de l'accessibilité de la molécule sonde à l'ensemble du réseau poreux. Ainsi, il est important de rappeler que l'azote aura du mal à pénétrer les petits micropores et que la distribution en taille précise ne peut être obtenue.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro.} (m ² /g)	S _{ext.} (m ² /g)	V _{tot.} (cm ³ /g)	V _{micro.} (cm ³ /g)
HY-15	835	805	30	0.403	0.310
Hβ-25	650	435	215	0.460	0.172
HMOR-20	525	355	170	0.312	0.142
HZSM5-11	310	305	5	0.146	0.128
HFER-20	390	239	151	0.260	0.098
5A	430	129	301	0.378	0.152

Tableau 42: Données porosimétriques calculées à partir de la méthode BET et t-plot et V_{tot} représente le volume à P/P₀=0,97.

Le Tableau 42 rassemble les surfaces spécifiques, les surfaces microporeuses et les surfaces externes ainsi que le volume total et le volume microporeux pour chaque échantillon. La surface spécifique varie de 310 m²/g pour la zéolithe HZSM5-11 à 835 m²/g pour la zéolithe HY-15. De manière générale, les zéolithes tridimensionnelles présentant de larges pores (zéolithes HMOR-20, HY-15 et H β -25) composés de 12 tétraèdres auront également les surfaces spécifiques et les volumes microporeux les plus importants. A l'inverse, les zéolithes présentant des pores composés de 8 ou 10 tétraèdres avec une petite taille ou une taille intermédiaire (HZSM5-11, 5A et HFER-20) auront la surface spécifique la plus faible.

II.1.2. Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X permet de confirmer la structure de chaque zéolithe et détecter éventuellement la présence de phases non pures. Avant analyse, les échantillons ont subi une calcination à 500°C pendant 4 heures sous air.

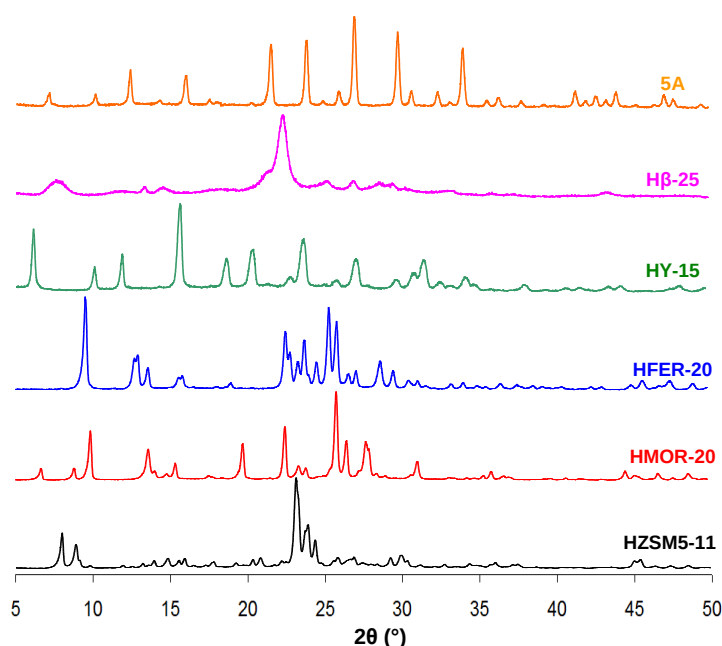


Figure 103: Diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les différentes structures.

Sur les diffractogrammes obtenus (Figure 103) sont présents les différents pics de diffraction caractéristiques aux différentes structures, tels que reportés dans la bibliographie [2-6]. Néanmoins, il est important de noter que la structure zéolithe H β -25, semble moins bien cristallisée que celle des autres échantillons. Il existe ainsi différentes formes de la structure *BEA appelées "polymorphe", impliquant des modifications au niveau des paramètres de maille. Lorsque la zéolithe β est composée de 100% d'un type de polymorphe, la structure est bien cristallisée. En revanche, lorsque plusieurs polymorphes sont présents

simultanément, une perte de la cristallinité est observée, impliquant un élargissement des pics de diffraction [6].

II.1.3. Spectroscopie IR en mode Réflection totale atténuée (ATR)

La Figure 104 représente les spectres ATR enregistrés à température ambiante après calcination sous air à 500°C.

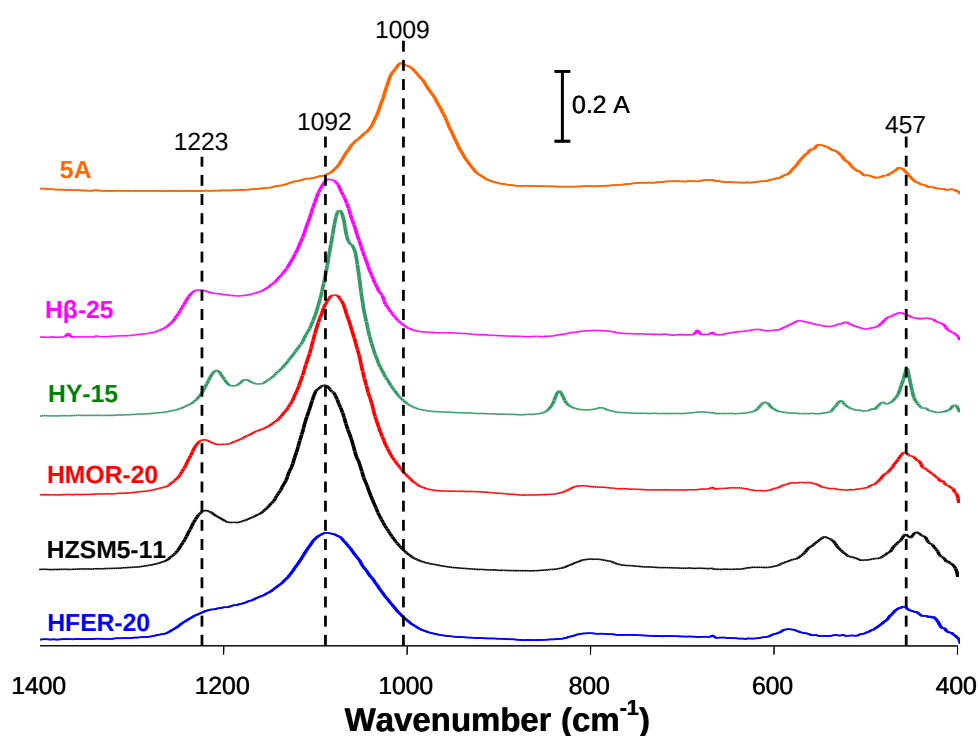


Figure 104: Spectres IR (avec correction ATR) enregistrés pour les différentes structures en mode ATR (zone 1400-400cm⁻¹).

Le Tableau 43 résume les fréquences des différentes bandes observées pour chaque structure.

Zéolithes	Fréquences (cm⁻¹)						
HY-15	1209	1176	1074	837	611	528	457
Hβ-25	1228	1086	796	575	525	465	
HMOR-20	1223	1080	814	575	461		
HZSM5-11	1219	1090	800	546	459	445	
HFER-20	1221	1092	808	588	463		
5A	1009	553	465				

Tableau 43: Fréquences des bandes des différentes structures dans la région 1400-400 cm⁻¹.

Une attribution des différentes bandes a déjà été reportée dans le Chapitre III. Néanmoins, dans la région $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, les principales bandes que l'on peut observer ont été attribuées aux vibrations $\nu(\text{T-O})$: symétriques ($700\text{--}850\text{ cm}^{-1}$) et asymétriques ($1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). Ainsi Flanigen *et al.* [7] rapporte les positions suivantes:

Vibrations insensibles à la structure:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| • Elongation asymétrique | $950 - 1250\text{ cm}^{-1}$ |
| • Elongation symétrique | $650 - 820\text{ cm}^{-1}$ |
| • Déformation T-O | $420 - 500\text{ cm}^{-1}$ |

Vibrations sensibles à la structure:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| • Vibrations de bouche de pore | $300 - 420\text{ cm}^{-1}$ |
| • Vibration de pore | $500 - 650\text{ cm}^{-1}$ |

Les attributions proposées par Flanigen *et al.* sont sujettes à débat. En effet, les spectres IR enregistrés pour les différentes structures présentent des fréquences différentes pour les bandes réputées insensibles à la structure. C'est le cas des bandes vers 1223 , 1092 et 457 cm^{-1} . Ces différences peuvent trouver leur origine dans un rapport Si/Al différent mais également par la présence d'un cation compensateur différent pour la zéolithe 5A (Ca^{2+} au lieu de H^+) [7]. De plus, pour certaines structures, la bande observable vers 1223 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations T-O-T d'unités pentagonales [8].

II.2. Caractérisation des sites acides par spectroscopie IR de la pyridine adsorbée

II.2.1. Etude de la région des hydroxyles après activation

Les fréquences des groupes hydroxyles pour les différentes structures sont résumées dans le Tableau 44, alors que la Figure 105 présente les spectres IR dans la région $3900\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ pour les différentes structures après activation à 450°C sous vide.

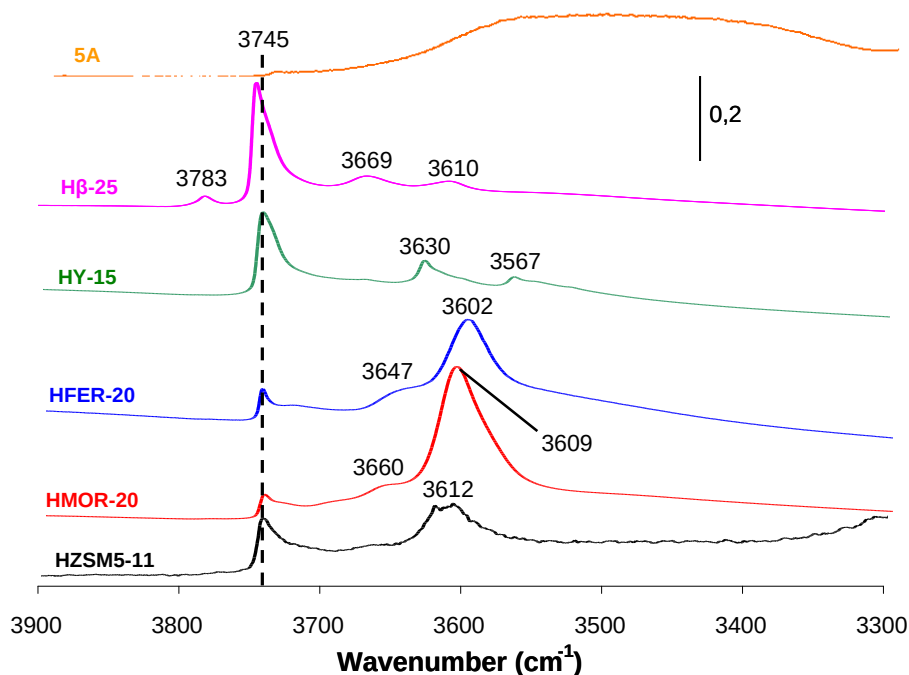


Figure 105: Spectres IR en transmission dans la région des hydroxyles pour les différentes structures après activation à 450°C sous vide.

Une bande à 3745 cm^{-1} est visible pour l'ensemble des échantillons et est attribuée aux groupes Si-OH externe (Tableau 44).

Zéolithes	Si-OH-Al	Al-OH	Si-OH	Al-O-OH	Réf.
5A	-	-	-	-	
Hβ-25	3610	3669	3746	3793	19, 20
HY-15	3567, 3630	-	3745	-	23-12
HFER-20	3602	3647	3745	-	13, 14
HMOR-20	3609	3660	3745	-	15, 16
HZSM5-11	3607-3612	-	3745	-	17, 18

Tableau 44: Fréquences (en cm^{-1}) et attribution des différents groupes OH.

L'attribution des différentes bandes en accord avec la bibliographie est résumée dans le Tableau 44. Les bandes supplémentaires ou les attributions sujettes à discussion sont en revanche discutées. Ainsi, on remarque que:

- Pour la zéolithe 5A, une forte quantité d'eau résiduelle se trouvait encore dans les pores de la zéolithe, conduisant à la formation de bandes très larges entre 3300 et 3700cm^{-1} et attribuées aux liaisons hydrogènes. Il en résulte également une impossibilité à quantifier correctement les sites acides par adsorption de pyridine.
- Concernant la zéolithe Hβ-25, deux bandes supplémentaires apparaissent par rapport à la bibliographie [19]: il s'agit des bandes à 3669 et 3783 cm^{-1} . Maache *et al.* [20] ont

remarqué qu'en chauffant la zéolithe H β sous une atmosphère humide à 873K, ces deux bandes apparaissaient au détriment des groupes Si-OH-Al. Ils ont ainsi attribué la bande à 3669 cm⁻¹ à l'espèce Al-OH (où l'aluminium serait connecté à la zéolithe par une ou deux liaisons chimiques). De plus la largeur de cette bande pourrait suggérer la présence d'autres espèces comme des groupes Al-OH sur des lacunes comme l'indique Jacobs *et al.* [21] ainsi que Anderson *et al.* [22]. La présence de ces défauts est en accord avec l'existence d'une structure plus ou moins bien cristallisée (cf. partie II.1.2). En revanche, la bande à 3793 cm⁻¹ est attribuée aux espèces Al-O-OH amorphes [20].

- La zéolithe HY-15 possède deux types d'hydroxyles pontés, révélés par deux bandes distinctes en IR [23]:
 - Une bande pour les Al-OH-Si de la charpente, dite de haute fréquence vers 3630 cm⁻¹ correspondant aux OH situés dans la supercage;
 - Une bande dite de basse fréquence vers 3567 cm⁻¹ attribuée aux OH des cages sodalites ou aux prismes hexagonaux.
- La bande large et asymétrique à 3609 cm⁻¹ sur la zéolithe HMOR-20 suggère qu'il existe au moins deux sites acides différents: ceux du canal principal ($\approx$ 3605 cm⁻¹) et les autres localisés dans les petites poches ($\approx$ 3585 cm⁻¹) de la structure MOR [16]. D'autres auteurs suggèrent même la présence d'une troisième bande située vers 3595 cm⁻¹ et correspondant à la fenêtre composée de 8 tétraèdres [24,25].
- De la même façon, pour la zéolithe HZSM5-11, la bande large située entre 3607 et 3612 cm⁻¹ suggère la présence d'au moins deux sites acides. Il s'agirait ainsi de deux groupes hydroxyles pontés localisés respectivement dans les pores droits et les pores zigzag [17,18,26,27].
- Finalement, la bande très large centrée vers 3602 cm⁻¹ sur zéolithe HFER-20 contient au minimum 4 types différents de groupes hydroxyles pontés. La ferriérite contient des unités composées de 10, 8, 6 et 5 tétraèdres (T). Différents auteurs ont tenté de déconvoluer cette bande mais les résultats restent controversés. Néanmoins, selon Zholobenko *et al.* [28], la déconvolution révèle 4 bandes dans la région 3609-3565 cm⁻¹ et attribuées comme suit:
 - 3609 cm⁻¹: groupe OH localisé dans les unités à 10T
 - 3601 et 3587 cm⁻¹: groupe OH localisé dans les unités à 8T
 - 3565 cm⁻¹: groupe OH localisé dans les unités à 6T

II.2.2. Quantification de l'acidité

Le suivi de la désorption de la pyridine par IR en fonction de la température a permis d'évaluer et de quantifier les sites acides de Lewis et Brønsted pour les différentes structures. La Figure 106 représente la distribution des sites acides de Lewis (à gauche) et de Brønsted (à droite) en fonction de la température pour les différents échantillons.

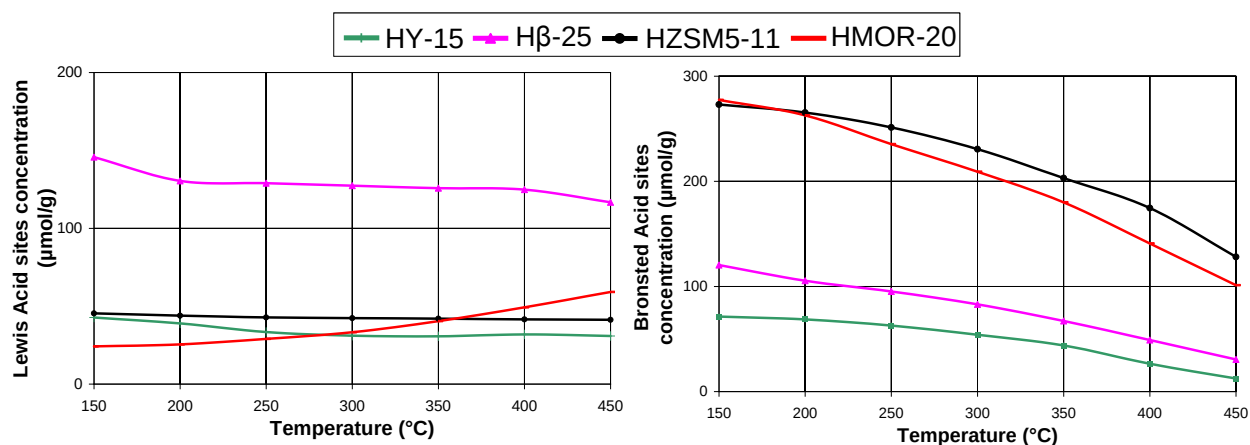


Figure 106: Quantification des sites acides de Lewis (à gauche) et de Brønsted (à droite) pour les différentes structures en fonction de la température.

Comme cela est expliqué dans le paragraphe précédent, suite à la présence d'eau fortement adsorbée dans les pores de la zéolithe 5A, il ne nous a pas été possible de quantifier l'acidité de cette zéolithe. De plus, l'utilisation de pyridine comme molécule sonde a été choisie afin de ne quantifier uniquement que les sites acides accessibles aux différents hydrocarbures, dont le toluène (le plus volumineux dans notre étude). Or, les dimensions de la pyridine ne sont pas adaptées aux dimensions de la zéolithe HFER-20 puisque le diamètre des pores (4.2 Å) est inférieur au diamètre cinétique de la pyridine (5.3 Å).

Ainsi, les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11 sont celles qui présentent le plus grand nombre de sites acides de Brønsted à toutes les températures, y compris à 450°C, où seuls les sites acides les plus forts sont titrés. Il est ainsi possible de classer les zéolithes selon l'acidité de Brønsted:

$$\text{HZSM5-11} \approx \text{HMOR-20} \gg \text{H}\beta\text{-25} > \text{HY-15}$$

La diminution de la quantité de sites de Brønsted avec la température permet de mettre en évidence des sites acides de force différente. Néanmoins ce classement reste valable sur toute la plage de températures étudiée.

En revanche, l'acidité de Lewis peut avoir comme origine soit des atomes d'aluminium tri-coordonnés, des oxydes d'aluminium en position extra-réseau ou encore l'existence de cations compensateurs de charges. La quantification de l'acidité de Lewis révèle ainsi un classement différent:

$$\text{H}\beta\text{-25} > \text{HY-15} \approx \text{HZSM5-11} > \text{HMOR-20}$$

La zéolithe H β -25 présente un nombre de sites acides de Lewis nettement supérieur, et ceci sur toutes la gamme de températures étudiées. Cette acidité de Lewis plus importante est en accord avec les observations précédentes (FTIR et DRX), l'analyse des OH suggérant une augmentation des défauts structuraux et une cristallinité plus faible pour la zéolithe H β -25. On notera également que le nombre de sites acides de Lewis est stable en fonction de la température sur toutes les structures, excepté la zéolithe HMOR-20 où une augmentation est à noter avec la température. Cette augmentation semble trouver son origine dans l'augmentation d'atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente issus de la décomposition thermique de certains sites de Brönsted selon la réaction:



II.3. Conclusions

La combinaison des différentes techniques de caractérisation a permis de:

- Le volume microporeux accessible à l'azote (mais également aux HC) suit l'ordre: HY-15 > H β -25 > HZSM5-11 $\approx$ HMOR-20 $\approx$ 5A $\gg$ HFER-20; les zéolithes H β -25, HMOR-20, 5A et HFER-20 ont des surfaces spécifiques non négligeables.
- La zéolithe H β -25 est moins bien cristallisée que les autres zéolithes et présente plus de défauts structuraux (sites Al³⁺ jouant le rôle d'acide de Lewis). L'acidité de Brönsted suit l'ordre HZSM5-11 $\approx$ HMOR-20 $\gg$ H β -25 > HY-15; les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11 présentent également les sites acides les plus forts.

Dans le chapitre III, nous avons déjà mis en évidence l'effet important de l'acidité sur l'adsorption/désorption du mélange d'hydrocarbures en absence/présence d'inhibiteurs. Ainsi les différences de topologie, de porosité interne et d'acidité vont avoir des conséquences

importantes sur les différents comportements vis-à-vis de l'adsorption et de la désorption du mélange ternaire d'hydrocarbures.

III. Etude des équilibres d'adsorption/désorption des HC

III.1. Adsorption des hydrocarbures dans les différentes structures

Les configurations les plus favorables pour l'adsorption des alcanes, alcènes et aromatiques ont déjà été décrites dans le chapitre III. Les principaux aspects sont résumés ici :

- Les petits hydrocarbures insaturés (comme le propène) entrant dans les micropores s'adsorbent sur les groupes OH pontés des sites acides de Brönsted en formant une liaison hydrogène via les électrons de la liaison π de la double liaison C=C comme mode d'adsorption le plus favorable.
- Pour le toluène, le mode d'adsorption privilégié consiste en une interaction π entre le cycle aromatique et les sites de Lewis d'une part, et la stabilisation du groupe méthyle avec les atomes d'oxygène de structure chargés négativement d'autre part.
- Le décane est adsorbé principalement via des forces dispersives de type Van der Waals avec les parois. L'énergie d'adsorption augmente ainsi avec le nombre de groupe méthylène.

Matériaux	HC	Q_{sat} (mmol/g)	$\emptyset = Q_d/Q_a$ (%)	$t_{95-5\%}$ (min)
HY-15	C ₃	0.02	0	7
	C ₇	0.47	74	12
	C ₁₀	0.75	0	40
H β -25	C ₃	0.49	0	11
	C ₇	0.18	68	15
	C ₁₀	0.69	0	55
HMOR-20	C ₃	0.48	0	18
	C ₇	0.21	0	19
	C ₁₀	0.07	0	90
HZSM5-11	C ₃	0.83	0	22
	C ₇	0.34	0	21
	C ₁₀	0.22	0	98
HFER-20	C ₃	0.11	0	9
	C ₇	0	0	12
	C ₁₀	0.01	0	58
5A	C ₃	0	100	20
	C ₇	0	0	5
	C ₁₀	0.75	0	115

Tableau 45: Capacité d'adsorption à saturation de chaque hydrocarbure ainsi que la fraction désorbées.

Le Tableau 45 résume les capacités d'adsorption à saturation des différentes zéolithes, les quantités totales adsorbées en mmol éq. C_1/g ainsi que certaines caractéristiques diffusionnelles.

Le comportement des zéolithes pour l'adsorption des HC peut être classé en trois catégories (Figure 107, Figure 108 et Figure 111):

- (i): les zéolithes sélectives où une adsorption compétitive entre le toluène et le décane peut être observée (Figure 107, zéolithes HY-15 et H β -25).
- (ii): les zéolithes peu sélectives où l'ensemble des hydrocarbures "percent" quasi simultanément (Figure 108, zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11).
- (iii): les zéolithes dont les caractéristiques poreuses limitent l'accès du toluène à la porosité interne (Figure 111, zéolithes FER et 5A).

Chacune de ces catégories fera l'objet d'une discussion spécifique par la suite.

III.1.1. Zéolithes HY-15 et H β -25

Pour le premier groupe de zéolithes (Figure 107), une description détaillée des courbes de percée est donnée dans le Chapitre III pour la structure FAU. Seules les différences de comportement entre les structures FAU et *BEA sont commentées ici.

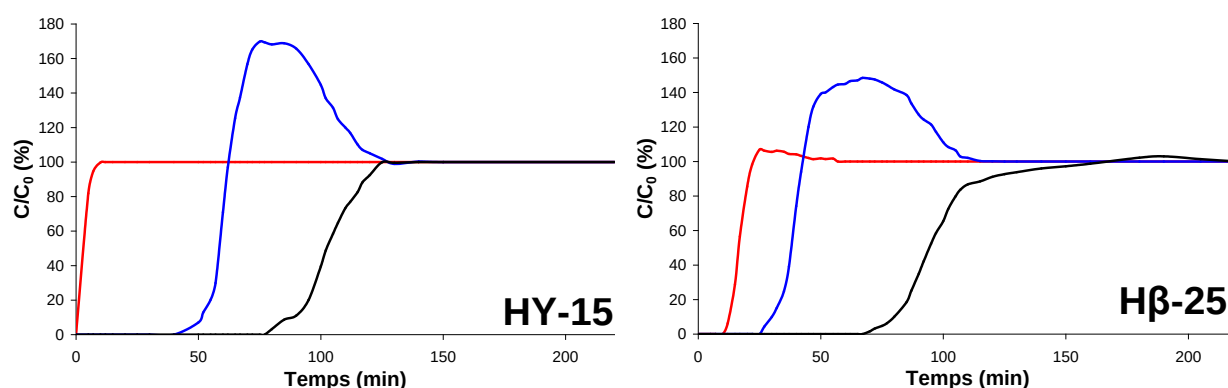


Figure 107: Courbes de percée obtenues sous le mélange ternaire d'hydrocarbures; $m = 200\text{mg}$; débit total = 150 mL/min ; température = 35°C , $[\text{HC}] = 11000\text{ ppm éq. } C_1$.

Les données quantitatives (Tableau 45) extraites des courbes de percée indiquent que la capacité d'adsorption à saturation du propène sur la zéolithe H β -25 est de 0.49 mmol/g alors qu'elle est quasiment négligeable pour HY-15 (0.02 mmol/g). Ces différences semblent pouvoir être expliquées par le nombre bien plus important de sites acides (et notamment ceux

de Lewis) dans le cas de H β -25 (Figure 106). Lopez *et al.* [29] rapportent des capacités d'adsorption du propène de 3.43 mmol/g sur la zéolithe H β (rapport Si/Al = 13.5) lorsqu'il est adsorbé seul. Ceci peut indiquer d'une part que la présence d'autres hydrocarbures dans le mélange limite fortement l'adsorption de l'alcène, et d'autre part que l'adsorption du propène est probablement dépendante de la quantité de défauts structuraux de la structure *BEA.

A un faible taux de couverture, le toluène s'adsorbe de façon indépendante au décane, occupant les sites d'adsorption les plus forts en premier (sites acides de Lewis), puis les sites d'adsorption plus faibles via des forces dispersives. Par ailleurs, il est connu dans la bibliographie que les hydrocarbures aromatiques et les alcanes à longue chaîne carbonées s'adsorbent préférentiellement au niveau des intersections dans la structure *BEA (cf. partie I., description détaillée des structures) [30]. En augmentant le taux de remplissage, le décane déplace les molécules de toluène, en raison d'interactions plus fortes avec la paroi.

III.1.2. Zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11

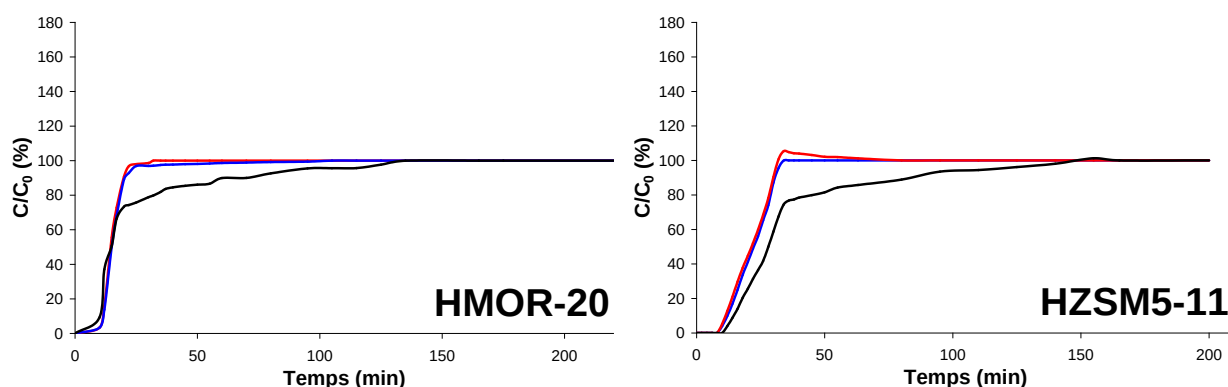


Figure 108: Courbes de percée obtenues sous le mélange ternaire d'hydrocarbures; $m = 200\text{mg}$; débit total = 150 mL/min; température = 35°C, $[\text{HC}] = 11000\text{ ppm éq. } C_1$.

a) Zéolithe HMOR-20

Lors de l'adsorption d'un mélange d'HC dans un réseau pseudo-unidimensionnel tel que celui de la mordénite, les espèces les plus lentes vont "piéger" les espèces les plus rapides. Ainsi, dans notre mélange, le propène ne pourra donc diffuser que lorsqu'un site d'adsorption adjacent sera libre: il est ainsi bloqué entre deux molécules de toluène et/ou de décane. Des auteurs ont appelé ce mécanisme particulier de diffusion dans la structure MOR "single file diffusion" [31], dont une représentation schématique (canaux droits parallèles) est donnée sur la Figure 92.

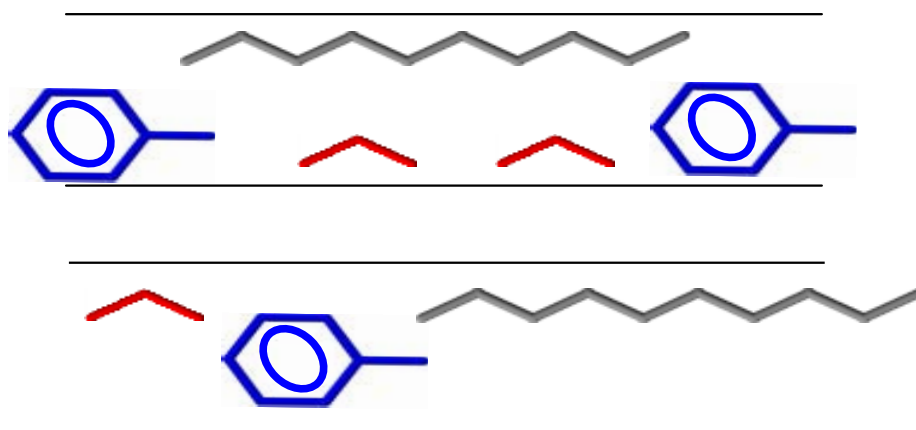


Figure 109: Représentation schématique du mécanisme de "single-file diffusion" dans la structure MOR.

b) Zéolithe HZSM5-11

Bien que la zéolithe HZSM5-11 (structure MFI) présente en principe une structure tridimensionnelle, nous pouvons remarquer que les profils des courbes de percée (Figure 108) sont sensiblement similaires à la zéolithe HMOR-20. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, il faut prendre en compte à la fois la nature des HC adsorbés et la structure particulière de ce matériau composé de pores zigzag et de pores droits (Figure 92).

Dans l'espace confiné du système poreux de la structure MFI, des études ont montré que le toluène est d'abord adsorbé au niveau des intersections, puis une fois que toutes les intersections sont occupées, les canaux zigzag se remplissent [30]. Le propène, dont le diamètre cinétique est d'environ 4 Å [32] diffuse facilement à l'intérieur de l'ensemble de la porosité interne. D. Schuring [30] indique qu'à un faible taux de couverture, les hydrocarbures linéaires $\leq nC_6$ s'adsorbent d'abord au niveau des intersections, puis en augmentant la charge dans le matériau, dans les canaux zigzag. Le propène diffusant plus rapidement, s'adsorbera donc en premier dans les pores zigzag, limitant ainsi l'accès aux molécules de toluène. Concernant le décane (nC_{10}), il a été montré qu'au-delà des nC_6 - nC_7 , les alcanes possèdent une longueur de chaîne carbonée trop longue pour pouvoir entrer dans les pores zigzag [33-35]. Ainsi, le réseau poreux accessible à l'alcane et l'aromatique n'est constitué que de pores droits, pour lesquels un mécanisme de type "single-file diffusion", similaire à la zéolithe HMOR-20 s'applique. Ainsi, le propène bloqué par le toluène (ou le décane) adsorbé aux intersections, ne pourra diffuser qu'à partir du moment où l'aromatique ou l'alcane diffusera. La représentation schématique de la Figure 110 illustre le mécanisme de remplissage des pores de la structure MFI.

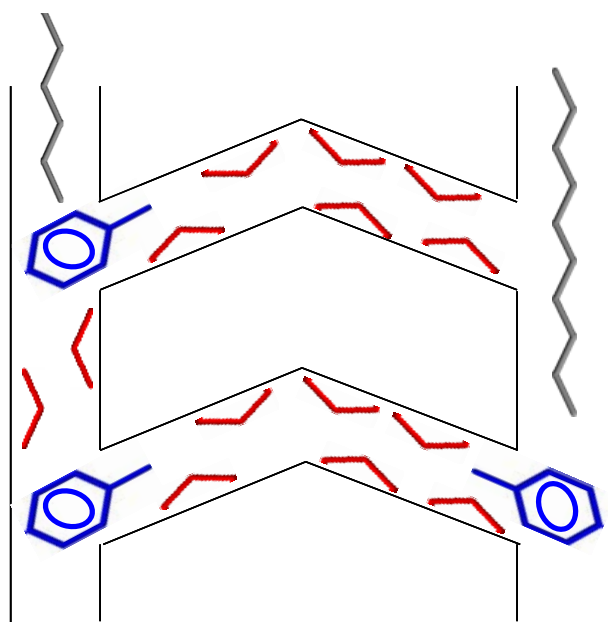


Figure 110: Représentation schématisée du mécanisme de remplissage des pores de la zéolithe HZSM5 sous un mélange ternaire d'HC

III.1.3. Zéolithes HFER-20 et 5A

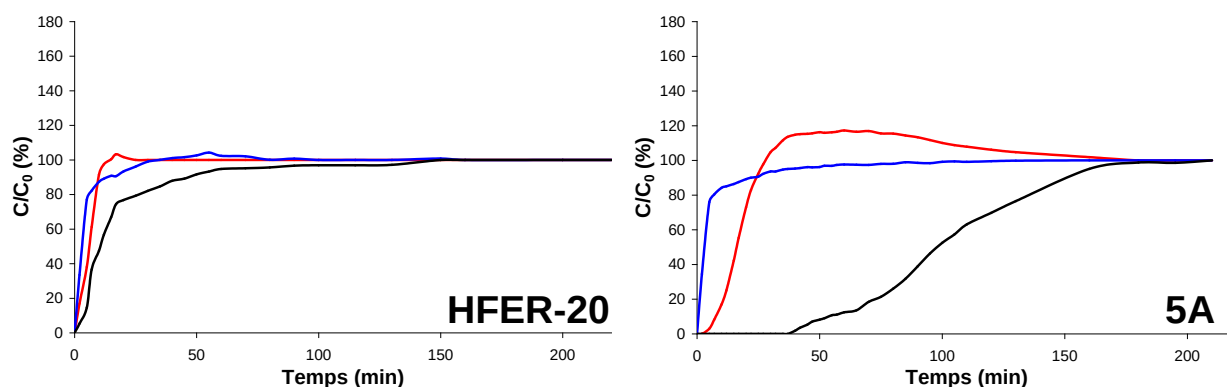


Figure 111: Courbes de percée obtenues sous le mélange ternaire d'hydrocarbures; $m = 200\text{mg}$; débit total = 150 mL/min ; température = 35°C , $[\text{HC}] = 11000\text{ ppm éq. } C_1$.

a) Zéolithe HFER-20

Il est important de noter que sur cet échantillon l'ensemble des hydrocarbures sont détectés dès le début de la phase d'adsorption malgré une surface microporeuse de $239\text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau 42). Il existe donc une gêne stérique à l'intérieur des pores, limitant fortement l'adsorption des HC, et même celle du plus petit d'entre eux, le propène. Cette observation est cohérente avec les travaux d'Onyestyak *et al.* [36] qui affirment que la présence d'espèces extra-réseau tels que les cations compensateurs ou même les Al extra-réseau (EFAL) perturbent fortement l'adsorption et la diffusion dans la porosité interne. Ce phénomène est

d'autant plus marqué que la taille des pores est étroite ($4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$ pour la structure FER), rendant ces espèces extra-réseau difficilement contournables. Il en résulte ainsi des capacités d'adsorption très faibles pour l'ensemble des hydrocarbures (Tableau 45).

b) Zéolithe 5A

Pour cet échantillon, il est possible d'observer une compétition d'adsorption thermodynamique entre le propène et le décane. Comme la zéolithe 5A n'a pas d'affinité particulière pour le propène, l'alcène adsorbé (vraisemblablement au niveau des fenêtres) est totalement déplacé par l'alcane (Figure 111).

En prenant une densité de 1.487 g/cm^3 et un volume de maille de $1870 \text{ \AA}^3$ pour la zéolithe 5A déshydratée, la quantité calculée de supercages (SC) est de $3.6 \times 10^{20} \text{ SC/g}$ (puisque'il y a 1 SC par maille). L'intégration des courbes de percée (Tableau 45) indique que seul le décane est adsorbé à saturation à hauteur de 0.75 mmol/g soit environ 1.25 molécules/SC. Ce résultat est ainsi cohérent avec celui de Daems *et al.* [37] qui ont obtenu expérimentalement environ 1.5 molécules/SC pour l'adsorption de décane liquide sur la zéolithe 5A. Les calculs de modélisation moléculaires indiquent qu'une concentration maximale de 24 atomes de carbone est possible par supercage soit environ 2 molécules de décane (adsorbé sous forme courbe). Au-delà de 24 atomes de carbone, les hydrocarbures sont adsorbés sous forme linéaire entre les fenêtres.

III.1.4. Discussion

L'étude des courbes de percée a montré des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures. Ces différences trouvent leur origine dans différents paramètres pouvant influencer l'adsorption:

- La topologie de la structure poreuse : elle peut induire une exclusion stérique d'un des HC du mélange, l'existence de forces dispersives plus ou moins importantes entre les HC et la paroi ainsi que des mécanismes particuliers de diffusion (single-file diffusion). Le nombre de sites d'adsorption dépendra également de la surface microporeuse.
- L'acidité du matériau modifiant les sélectivités d'adsorption entre les HC insaturés (propène et toluène) et les alcanes (décane).

Néanmoins, une question reste en suspens et nous allons chercher à y répondre à travers cette discussion:

Quelles sont les influences respectives de l'acidité et de la topologie sur l'adsorption de chaque HC dans le mélange?

a) Effets de l'acidité et du volume microporeux sur les capacités d'adsorption à saturation

Sur la Figure 112, les capacités d'adsorption en mmol/g pour chaque hydrocarbure (propène, toluène et décane) sont représentées par des bulles pour les différentes structures testées. Plus la quantité adsorbée est importante, plus l'aire de la bulle augmente (la capacité d'adsorption étant indiquée dans ou à côté des bulles). La quantification de l'acidité des zéolithes HFER-20 et 5A n'étant pas possible (cf. partie acidité), ces deux matériaux ne sont donc pas représentés sur la Figure 112.

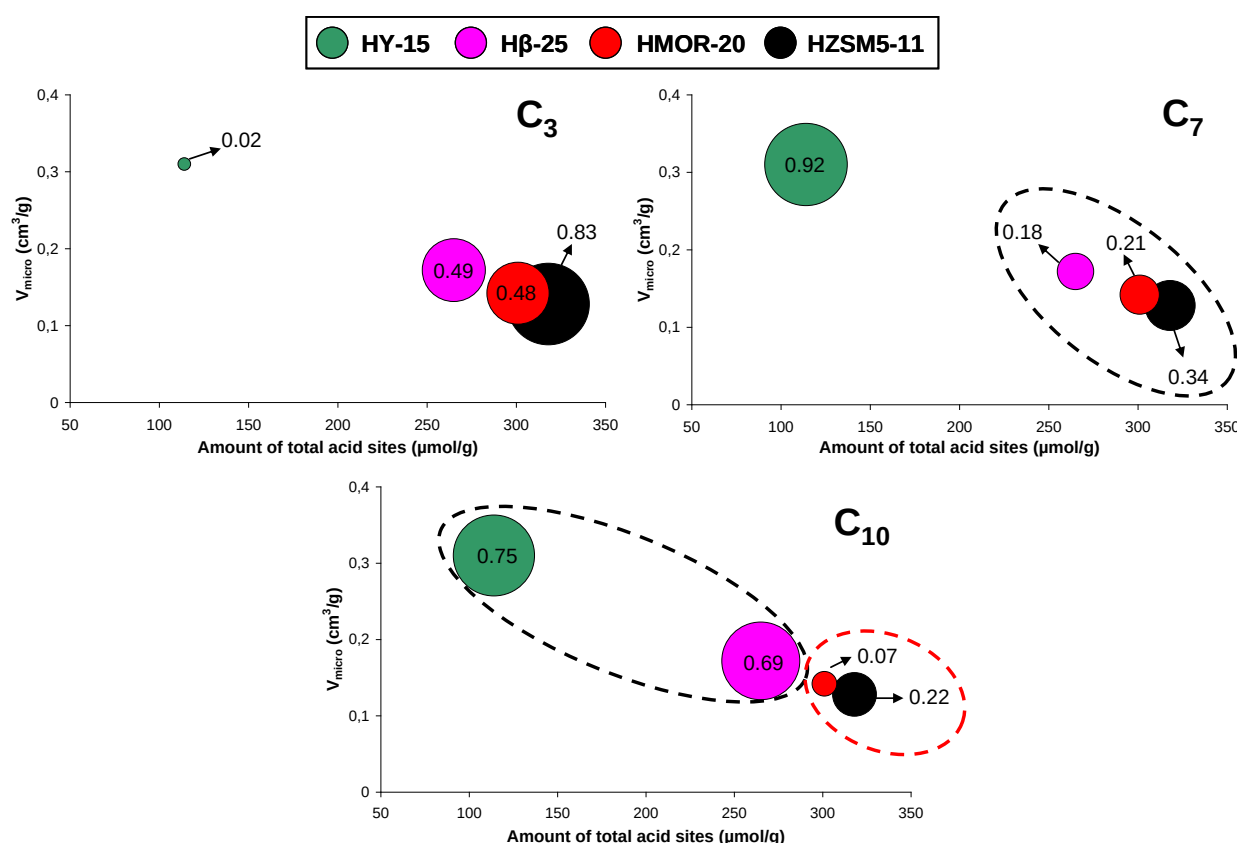


Figure 112: Influences de l'acidité et du volume microporeux sur les capacités d'adsorption à saturation du propène, toluène et décane pour les différentes structures.

Afin d'évaluer l'influence de l'acidité, il convient d'étudier l'évolution des capacités d'adsorption en fonction de l'axe des abscisses alors que l'influence du volume microporeux est étudiée suivant l'axe des ordonnées. Il est également important de rappeler que les effets

de l'acidité et de la topologie sont discutés ici à saturation du matériau (équilibre thermodynamique) et que les sélectivités d'adsorption évoluent tout le long de la phase d'adsorption (cf. partie suivante).

- Cas du propène:

En considérant d'abord le propène, il est possible d'observer que la capacité d'adsorption augmente avec l'acidité du matériau passant de 0.02 mmol/g pour la zéolithe HY-15 à 0.83 mmol/g pour la zéolithe HZSM5-11. Cela confirme que l'acidité est probablement le facteur prépondérant pour l'adsorption d'alcènes présents dans un mélange complexe d'hydrocarbures [38-42], le volume microporeux n'ayant peu ou pas d'effet.

- Cas du toluène:

Pour le toluène, le comportement d'adsorption peut être séparé en deux groupes. Pour le groupe de zéolithes encerclé en noir (*BEA, MOR, MFI), c'est-à-dire présentant une acidité importante, les capacités d'adsorption du toluène dans le mélange augmentent avec l'acidité du matériau, suivant plus ou moins la même tendance que pour le toluène seul [43-50]. Néanmoins, les capacités d'adsorption plus faibles observées dans notre étude par rapport aux études du toluène seul peuvent être expliquées par: (i) la diffusion plus rapide du propène qui s'adsorbe en premier sur les sites acides, (ii) la nature compétitive de l'adsorption du décane sur les sites non spécifiques.

Ces zéolithes ne peuvent être directement comparées au comportement de la zéolithe HY-15 présentant une acidité faible, une compétition d'adsorption sur les sites des parois entre le toluène et le décane. Le volume microporeux important mesuré sur cette zéolithe et la présence de supercages induit donc des capacités d'adsorption importantes pour ce matériau.

- Cas du décane:

Le comportement d'adsorption du décane peut également être séparé en deux catégories en fonction de la topologie des zéolithes: (i) les zéolithes tridimensionnelles à large taille de pores (pointillés noirs) et (ii) les zéolithes présentant un mécanisme d'adsorption de type "single-file diffusion" (pointillés rouges).

Logiquement, l'adsorption de l'alcane augmente avec la diminution du nombre de sites acides, ainsi que la présence de larges cages ou canaux où il peut s'adsorber de manière confortable. Ainsi, les zéolithes HY-15 et 5A, possédant toutes deux des supercages ont les capacités d'adsorption du décane les plus importantes (0.75 mmol/g).

Les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11 présentent des quantités adsorbées nettement plus faibles avec respectivement 0.07 et 0.22 mmol/g. Leurs faibles capacités d'adsorption peuvent être expliquée par le faible volume microporeux d'une part et par les interactions spécifiques des insaturés avec les sites acides d'autre part. L'augmentation des sites spécifiques diminue le nombre de sites accessibles au décane.

b) Etude de la compacité des HC adsorbés pour les différentes structures

En prenant la densité des hydrocarbures à l'état liquide, il est possible de calculer la compacité relative à chaque HC adsorbé dans le mélange pour les différentes structures. La compacité permet de calculer à partir de la densité à l'état liquide le pourcentage de l'espace confiné effectivement occupé par chaque hydrocarbure par rapport au cas où il occuperait tout l'espace microporeux accessible.

Structure	C ₃			C ₇			C ₁₀		
	Exp.	Th.	%	Exp.	Th.	%	Exp.	Th.	%
HY-15	0.001	0.152	0	0.043	0.269	16	0.107	0.236	45
Hβ-25	0.021	0.084	25	0.017	0.149	11	0.098	0.131	75
HMOR-20	0.020	0.070	29	0.019	0.123	15	0.009	0.108	8
HZSM5-11	0.035	0.063	56	0.030	0.111	27	0.032	0.097	33
HFER-20	0.005	0.048	10	0	0	0	0.002	0.074	3
5A	0	0.074	0	0	0	0	0.106	0.115	92

Tableau 46: Capacités d'adsorption expérimentales (Exp.) et théoriques (Th.) en g/g et compacité (%) de chaque hydrocarbure.

La compacité permet ainsi d'apporter une vue quantitative du remplissage des zéolithes par les HC. En mélange ternaire (propène, toluène et décane), la compacité est affectée par les propriétés des zéolithes ainsi que par l'encombrement stérique des hydrocarbures entre eux. Différents comportements sont observables:

- Zéolithe 5A: le décane occupe efficacement la porosité interne puisqu'une compacité de 92% a été trouvée à saturation. Ce résultat va dans le sens de certaines études qui indiquent que la zéolithe 5A est performante pour l'adsorption d'hydrocarbures linéaires [37].

- Zéolithe HFER-20: la très faible compacité du propène semble ainsi due à la présence d'espèces extra-réseau de type EFAL, bloquant la porosité interne aux hydrocarbures [36]. Le décane et le toluène résiduel peuvent être adsorbés sur la surface externe de la zéolithe.
- Zéolithe HZSM5-11: la compacité de 56% calculée pour le propène est conforme avec le fait que cet HC occupe vraisemblablement seulement le volume des canaux zigzag (et pas les canaux droits). De plus, les compacités de 27% du toluène et de 33% du décane semblent également cohérentes avec le volume accessible via les canaux droits [30]. Globalement, les différents HC occupent efficacement le volume microporeux de la zéolithe HZSM5.
- Zéolithe HMOR-20: globalement, les compacités des différents HC sont plutôt faibles en raison des gênes stériques entre les différents HC présents dans les canaux droits.
- Zéolithe HY-15 : en présence de toluène adsorbé, la compacité du décane diminue (de 67% seul à 45% dans le mélange) en raison d'une adsorption moins confortable.

c) Effet du remplissage de la porosité sur la sélectivité d'adsorption des HC

Premièrement, les sélectivités à saturation des différents hydrocarbures en fonction de la structure zéolithique sont résumées dans le Tableau 47.

Matériaux	C ₃ (%)	C ₇ (%)	C ₁₀ (%)
HY-15	0.4	46	53.6
Hβ-25	15	13	72
HMOR-20	40	41	19
HZSM5-11	35	34	31
HFER-20	75	0	25
5A	0	0	100

Tableau 47: Sélectivité à saturation des différents HC pour les différentes structures zéolithiques.

Les zéolithes HFER-20, Hβ-25 et 5A sont très sélectives pour certains hydrocarbures alors que la zéolithe HY-15 présente un comportement intermédiaire avec une sélectivité proche pour le toluène (46%) et le décane (54%). Seules les zéolithes HMOR-20 et surtout la zéolithe HZSM5-11 présentent une sélectivité sensiblement équivalente pour tous les hydrocarbures sur la structure MFI. Ainsi, les structures pourraient être classées de la moins

sélective (ici la plus intéressante pour l'application cold-start) à la plus sélective selon l'ordre suivant:

$$\text{HZSM5-11} < \text{HMOR-20} < \text{HY-15} \approx \text{H}\beta\text{-25} < \text{HFER-20} < 5\text{A}$$

La sélectivité à saturation n'est qu'un paramètre à prendre en compte. En effet, la sélectivité évolue tout le long de la phase d'adsorption en fonction de la charge totale en hydrocarbures (cf. Chapitres précédents). La Figure 113 représente la sélectivité en fonction du temps pour chaque hydrocarbure sur les différentes structures.

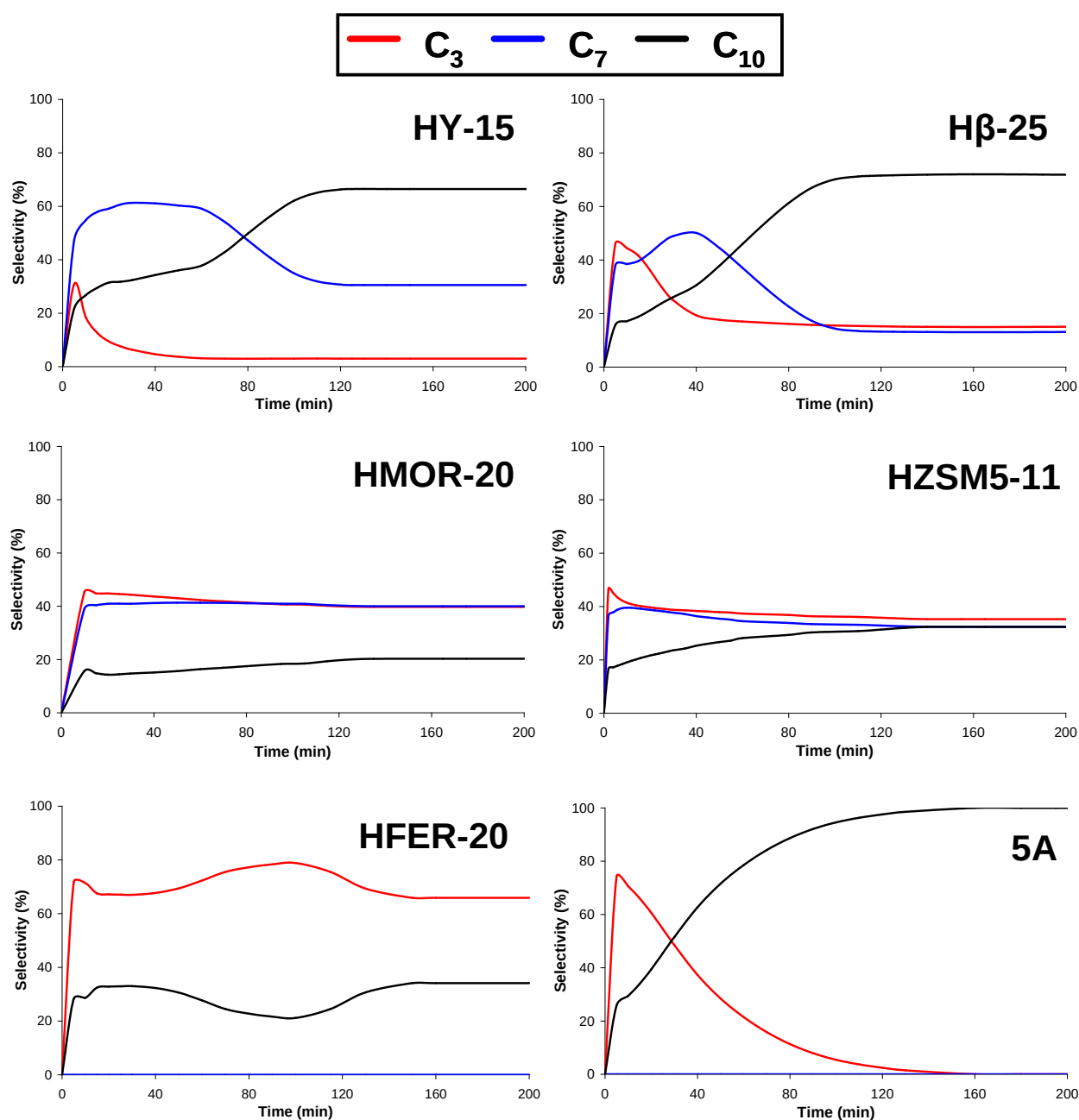


Figure 113: Sélectivité du propène (C₃), toluène (C₇) et décane (C₁₀) en fonction du temps.

Logiquement, seules les zéolithes pseudo-unidimensionnelles pour l'adsorption de notre mélange d'HC (MOR et MFI), présentent un remplissage régulier de la porosité par les différents HC en fonction du temps. Pour une application cold-start, ce type de comportement est intéressant, car les capacités d'adsorption thermodynamiques ne sont pas forcément atteintes lors de phases de démarrage à froid.

En revanche, les zéolithes présentant des compétitions d'adsorption sont caractérisées par des profils plus complexes, où le remplissage de la porosité peut être favorisé pour un HC donné en début d'adsorption puis diminuer considérablement ensuite. Leur comportement sera donc moins bien adapté pour l'application envisagée.

III.2. Interprétation des profils de TPD

Lorsque l'équilibre a été atteint lors des courbes de percée réalisées à 35°C, l'hélium pur a substitué le mélange d'hydrocarbures pour purger le système avant la montée en températures de 35 à 500°C à 10 °C/min.

Les résultats de TPD liés avec les courbes de percée présentées dans la partie précédente sont présentés sur la Figure 114. Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, plusieurs espèces d'hydrocarbures faiblement adsorbées (physisorbées) sont éliminées avant la TPD dû à un déplacement de l'équilibre d'adsorption. D'autre part, une partie des molécules de toluène et décane adsorbées subissent des réactions catalysées par les sites acides, car la formation de coke est observée de même que la production d'éthène. Le cokage ou la transformation en produits primaires ou secondaires limite la quantification précise des quantités adsorbées de chaque hydrocarbure à partir des profils de désorption. Par exemple, la quantification précise du décane désorbé n'était pas possible en raison de la superposition de ses caractéristiques d'absorption avec celles des autres n-alcanes produits par les procédés de catalyse acide. Cela se traduit pour certains échantillons par des quantités désorbées théoriquement supérieures aux quantités adsorbées (Tableau 48). Quasiment l'ensemble des zéolithes étudiées donnent des quantités non négligeables de coke: H β -25 > HMOR-20 > HY-15 > HZSM5-11 pendant la TPD. Les quantités d'éthène les plus importantes sont observées logiquement pour les zéolithes réputées les plus acides (HMOR, HZSM5 et HFER). Ainsi, les profils de désorption pour le décane peuvent être mieux interprétés comme la représentation de l'évolution de l'ensemble des alcanes.

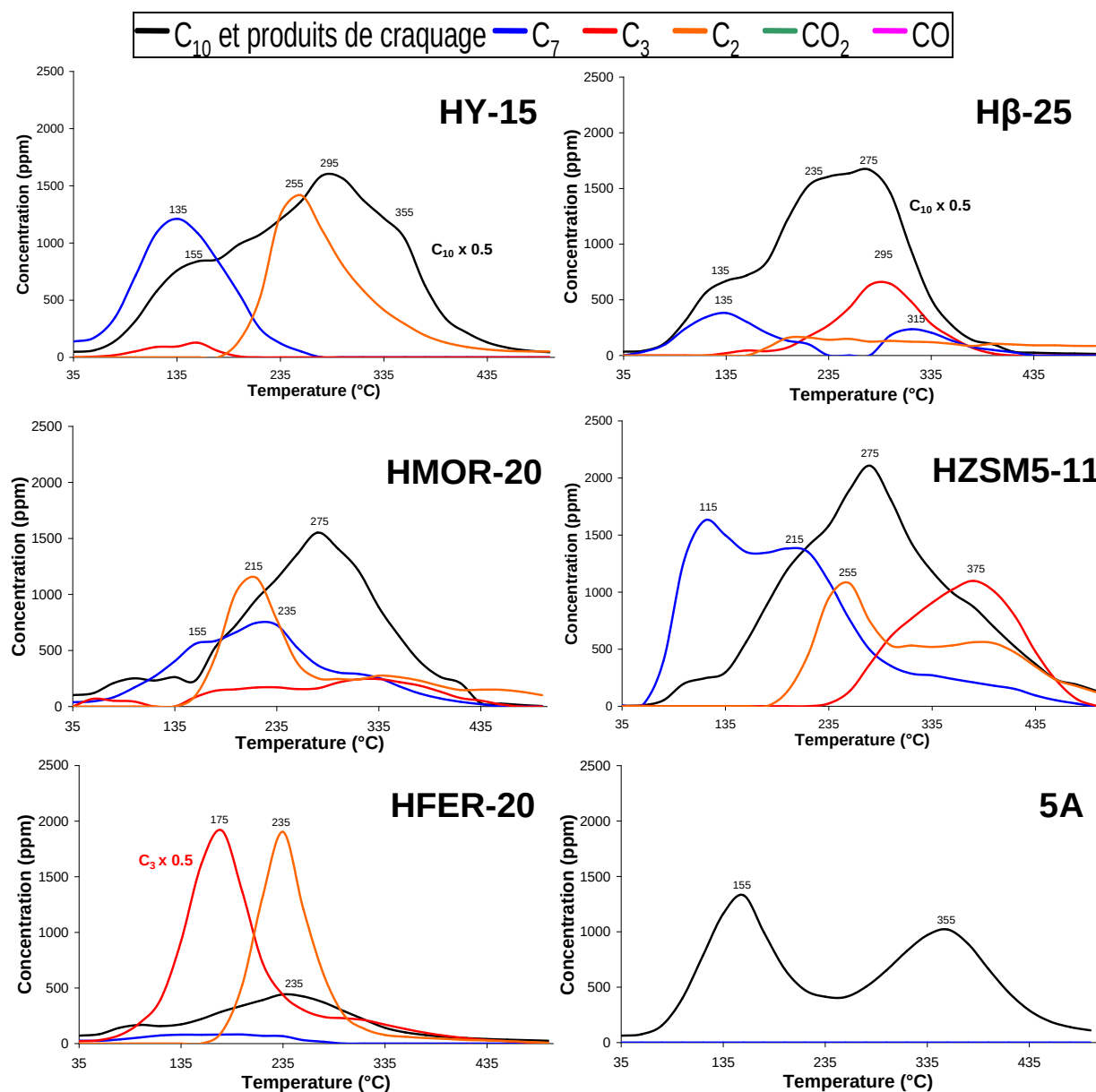


Figure 114: Profils TPD obtenus sous atmosphère inerte (He); débit: 60 mL/min; rampe: 10°C/min.

III.2.1. Désorption du propène sur les différentes zéolithes

La plage de températures étendue (70-300°C ou même au-delà) dans laquelle le propène est produit peut être expliquée par différents phénomènes:

- La désorption du propène moléculaire chimisorbé sur les sites acides de Brönsted ayant une force croissante.
- Des problèmes de diffusion dans les pores lors de la désorption (ex: zéolithe HZSM-5 ou HMOR où le propène est bloqué par les autres HC adsorbés) [47,42]. Des gains de température de l'ordre de 100°C ont été trouvés pour la

désorption du mélange binaire toluène -propane par rapport au propane seul pour des zéolithes 1D [42].

- La formation de propène à haute température par des processus de catalyse acide (mécanismes mono ou bi-moléculaire et transalkylation, détaillés dans le chapitre III) [51-53]. Sur la Figure 114, plusieurs pics de propène peuvent être observés aux mêmes températures que les autres hydrocarbures plus lourds ou l'éthène, ce qui confirme cette hypothèse.

Les domaines de températures où le propène est désorbé sont conformes avec l'étude de Lopez *et al.* [29] (180-350 °C sur les zéolithes H β , HZSM5 et HMOR). De manière générale, les quantités désorbées de propène (comprises entre 13 et 50% des quantités adsorbées) sont inférieures à celles observées pendant la phase d'adsorption (Tableau 49). La formation du propène additionnel (émis à T > 200°C) est à mettre dans ce cas en relation avec les réactions de catalyse acide. Quand des sites acides de Brønsted sont disponibles, les alcènes produits peuvent éventuellement réagir dans des réactions d'oligomérisation pouvant mener de façon ultime à la formation de coke (dont la quantité a été estimée par une ATG sous air, Tableau 48).

Zéolithe/HC	C ₃ (mmol/g)	C ₇ (mmol/g)	C ₁₀ (mmol/g)	C ₂ (mmol/g)	Coke (mg/g)	C _T (mg/g)
HY-15	0.01	0.15	0.78	0.17	18.3	147.95
Hβ-25	0.08	0.07	0.68	0.05	33.96	145.08
HMOR-20	0.06	0.15	0.30	0.15	23.2	63.12
HZSM5-11	0.18	0.34	0.45	0.19	11.86	108.06
HFER-20	0.44	0	0.10	0.15	-	36.88
5A	0	0	0.32	0	-	55.44

Tableau 48: Quantités désorbées de chaque hydrocarbure (en mmol/g) ainsi que la quantité de coke et quantité totale désorbée (en mg/g).

Zéolithe/HC	C ₃	C ₇	C ₁₀	C _T
HY-15	50	36	>100	99
Hβ-25	16	39	99	83
HMOR-20	13	71	>100	130
HZSM5-11	22	100	>100	112
HFER-20	400	0	>100	>100
5A	0	0	43	52

Tableau 49: Pourcentage de la quantité désorbée par rapport aux capacités d'adsorption à saturation (%).

III.2.2. Désorption du toluène sur les différentes zéolithes

Pour cet HC, les quantités désorbées sont toujours inférieures ou égales aux capacités d'adsorption (Tableau 49). Seulement 16 et 39% du toluène adsorbé à 35°C ont désorbé respectivement sur les zéolithes HY-15 et H β -25. Le pourcentage désorbé le plus important est atteint avec les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11 présentant un mécanisme de "single-file diffusion" avec respectivement 71 et 100%. Les différences peuvent être attribuées à l'élimination des espèces physisorbées avant la TPD ou aux réactions de catalyse acide.

L'absence de toluène sur les profils TPD de la zéolithe 5A est une conséquence directe de l'exclusion stérique observée lors de la phase d'adsorption. Pour les autres structures, des pics de toluène désorbé à basse température (115-155°C) ont été détectés. Ils peuvent être attribués au toluène adsorbé en bouche de pore ou sur la surface externe et sont en accord avec ce qui était précédemment observé pour les autres formes de zéolithes protonées [43]. En revanche, le toluène désorbé à $T > 200^{\circ}\text{C}$ peut avoir plusieurs origines:

- La présence de sites acides de Lewis forts sur la zéolithe H β -25 (Figure 106) entraînant des interactions fortes entre le cycle aromatique et le site acide. La majorité du toluène adsorbé via des forces de Van der Waals désorbe à basse température.
- La connectivité spécifique des pores provoquant le mécanisme de "single-file diffusion" sur les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11. Ce mécanisme est notamment marqué par la présence de pics de désorption asymétrique s'étendant vers les plus hautes températures. Ces zéolithes présentent également la plus grande acidité de Brønsted, ce qui peut favoriser la rétention du toluène aux moyennes/hautes températures.

III.2.3. Désorption du décane sur les différentes zéolithes

Les températures de désorption du décane et les profils de la Figure 114 présentent des similitudes quel que soit la topologie et l'acidité de la zéolithe, ce qui confirme que le décane est principalement adsorbé via des forces dispersives avec les parois. Généralement, les pics de décane seront associés aux pics de propène et/ou d'éthène (détecté par FTIR, à 949 cm^{-1} –

C₂ sur la Figure 114), confirmant bien les réactions de craquage. Sur la zéolithe 5A, il est intéressant de noter deux températures distinctes de désorption (155 et 355°C) attribuées respectivement au décane physisorbé en bouche de pore ou sur la surface externe et au décane présent dans les supercages de la zéolithe.

III.3. Conclusions

Le type de structure et l'acidité sont les 2 grands paramètres affectant les équilibres d'adsorption/désorption des hydrocarbures en mélange:

- La topologie de l'adsorption régit à la fois l'exclusion stérique en bouche de pores et limite l'accès à certains canaux (ex: zéolithe HFER pour le décane et le toluène, 5A pour le toluène). De plus la connectivité particulière des pores induit un mécanisme de type "single-file diffusion" pour les zéolithes HMOR et HZSM5. Ceci modifie les sélectivités d'adsorption (et donc les capacités respectives) et permet d'augmenter les températures de désorption par rapport à l'adsorption d'un HC seul. Pour les structures 3D à pores plus larges, des compétitions thermodynamiques entre le toluène et le décane sont observées.
- Dans le cas où les limitations stériques ne sont pas déterminantes, l'acidité est un paramètre important à prendre en considération. La présence de nombreux sites acides favorisera l'adsorption de molécules insaturées voire d'aromatiques alors que le décane sera adsorbé préférentiellement sur les sites non spécifiques. Néanmoins, la présence de ces sites acides induira des réactions de catalyse acide pouvant mener *in-fine* à la formation de coke et à la désactivation du matériau, en absence d'O₂.
- A la vue des résultats obtenus, les zéolithes HMOR et HZSM5 semblent être les mieux adaptées pour des applications de type "cold-start". En effet, les sélectivités instantanées mesurées évoluent peu au cours du remplissage de la porosité, ce qui n'est pas le cas des zéolithes à larges pores. De plus, les sélectivités sont bien réparties entre les différents HC.

Il est donc maintenant intéressant de tester ces différentes structures dans des véritables tests "cold-start" afin de vérifier leur comportement dans des conditions proches de celles rencontrées dans les échappements Diesel.

IV. Etude de l'adsorption du mélange complet en cycle "cold-start"

L'exposition des zéolithes à un mélange complet (CO (250ppm), NO (100ppm), O₂ (10%), H₂O (3%) et des hydrocarbures à hauteur de 6000ppm (2000ppm par hydrocarbure)) a été effectuée simultanément à une rampe de température de 35 à 500°C ($v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$). Pour rappel, les zéolithes ont été prétraitées *in situ* à 500°C sous Ar. Ces tests nous permettent donc d'appréhender de manière simultanée l'adsorption et la désorption. Afin de mieux comprendre l'effet de chaque structure, cette partie est décomposée en trois sous-parties: (i) performances des zéolithes pour le piégeage des hydrocarbures, (ii) évolution des produits d'oxydation (CO_x) et enfin (iii) l'étude de la réduction des oxydes d'azote.

IV.1. Performances pour le piégeage des HC

Comme dans les chapitres précédents, les différentes courbes de percée représentent la totalité des hydrocarbures sous forme d'équivalent C₁. Un exemple de données obtenues en spectrométrie de masse est disponible sur la Figure 115-B. La Figure 115-A permet quant à elle de comparer directement la désorption des HC par TPD sous atmosphère inerte et en test "cold-start" sur la zéolithe HMOR-20.

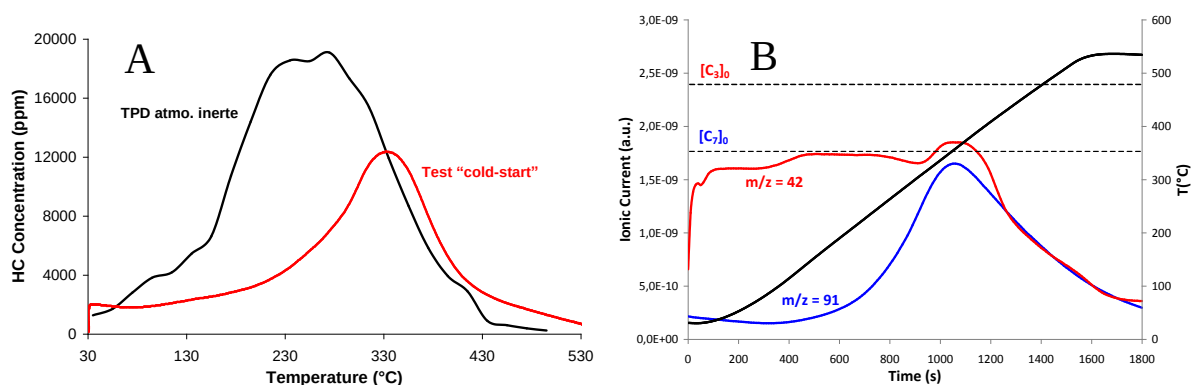


Figure 115: (A) Courbe noire: Profil TPD des HC pré-adsorbés sous atmosphère inerte (10°C/min); Courbe rouge: Profil obtenu sous un test "cold-start" (20°C/min) (B) Profils des courants ioniques obtenus lors du test "cold-start" sur la zéolithe HMOR-20.

Les profils obtenus par TPD sous atmosphère inerte sont beaucoup plus larges par rapport au test "cold-start" et les quantités émises sont également beaucoup plus importantes. Cette différence provient du fait que dans ce cas, la zéolithe a d'abord été saturée à 35°C par les hydrocarbures avant la montée en température. En revanche, pour le test "cold-start", les

sites d'adsorption étant libres, les hydrocarbures peuvent s'y adsorber à différentes températures avant de désorber à plus haute température.

Concernant les profils obtenus, environ 2000 ppm d'HC détectés dès le début du test "cold-start" sont attribués au propène. Classiquement, la présence d'eau dans le mélange réactionnel entraîne une compétition d'adsorption avec l'alcène sur les sites acides qui n'est dès lors peu ou plus adsorbé. Le pic d'émission centré à 340°C est quant à lui dû d'après la SM à la désorption simultanée de toluène et décane.

La Figure 116 représente les différents profils d'adsorption/désorption des hydrocarbures totaux obtenus lors d'un cycle "cold-start".

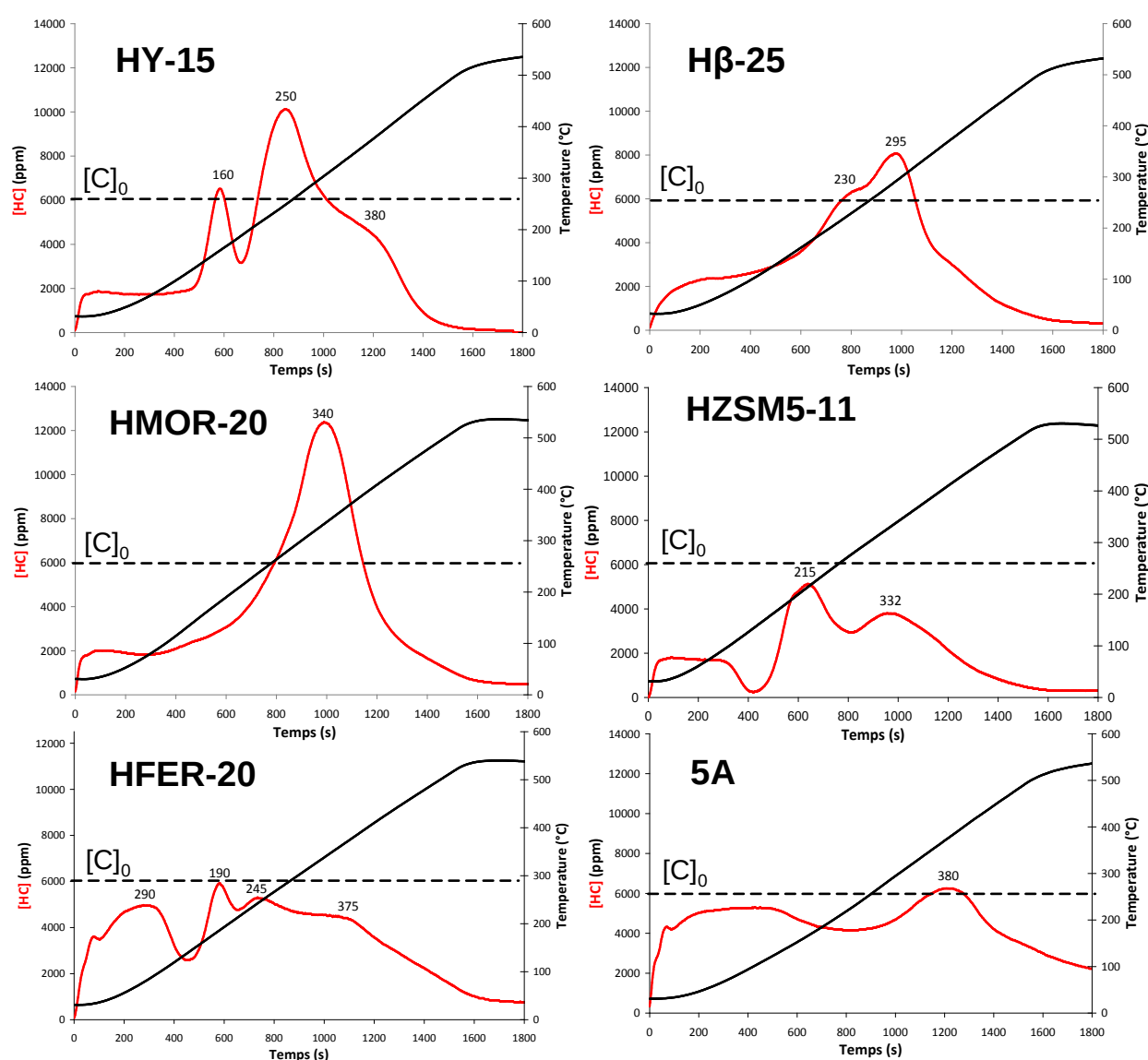


Figure 116: Signal FID des hydrocarbures lors d'un test "cold-start" en fonction de la structure; $m=200\text{mg}$; mélange réactionnel: 6000ppm HC éq. $C_1 + 250\text{ ppm CO} + 100\text{ ppm NO} + 10\% \text{ O}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min. $T_{\text{initiale}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{finale}} = 530^\circ\text{C}$.

Les signaux obtenus peuvent être décrits de la manière suivante:

- A $T < 200-250^{\circ}\text{C}$, l'adsorption des HC prédomine devant leur désorption (ou leur oxydation) car les concentrations sont inférieures au $[C_0]$. Pour la plupart des zéolithes, le toluène et le décane représentent la majeure partie des composés adsorbés/désorbés, hormis pour la zéolithe 5A (décane) et pour la zéolithe HFER-20 (propène et éthène). Néanmoins, les zéolithes HFER-20 et HZSM5-11 présentent un profil particulier puisqu'une adsorption supplémentaire est observée à $T = 50-150^{\circ}\text{C}$. Cette adsorption supplémentaire vient du fait qu'en augmentant la température, la flexibilité/adaptabilité de la structure est augmentée permettant une meilleure diffusion des HC dans les pores. Ceci entraîne donc une augmentation partielle des capacités d'adsorption de la zéolithe [35].
- Entre $200-380^{\circ}\text{C}$, un ou plusieurs pics intenses d'HC sont généralement observés, dus à l'émission de décane et toluène essentiellement. Les quantités émises, la fenêtre de désorption et la température maximale sont fonction à la fois de la topologie et de la force des sites acides, comme expliqué dans la partie III.2.
- A $T > 300-380^{\circ}\text{C}$, les émissions sont à nouveau inférieures à $[C_0]$ en raison de la prédominance des phénomènes d'oxydation due à la présence d' O_2 dans le mélange (cf. partie suivante).

Zéolithe	HY-15	H β -25	HMOR-20	HZSM5-11	HFER-20	5A
$T^{\circ}_{\text{max cold-start}}$	160, 250, 380	230, 295	340	215, 332	90, 190, 245, 375	120, 380
$T^{\circ}_{\text{max TPD}}$	155, 295, 355	155, 235, 275	235-275	135, 235, 375	175, 235	155, 355
% éliminé	43	47	36	64	36	20

Tableau 50: T_{max} obtenus par test "cold-start" et TPD sous atmosphère inerte ($^{\circ}\text{C}$) et pourcentage d'HC éliminés en fonction de la zéolithe; $m=200\text{mg}$; mélange réactionnel: 6000ppm HC + 250ppm CO + 100ppm NO + 10% O_2 + 3% H_2O , débit $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; rampe: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Afin de comparer les tests "cold-start" aux TPD sous atmosphère inerte, les températures des différents pics de désorption sont rassemblées dans le Tableau 38. Les profils d'émission des hydrocarbures (et notamment la température où la désorption est maximale) sont ainsi plus ou moins concordants avec les profils enregistrés lors des TPD sous atmosphère inerte. Lopez *et al.* [29] ont également comparé les TPD aux tests "cold-start" lors d'une étude portant sur l'adsorption/désorption de propène seul sur différentes structures. Ils

ont tenté d'expliquer les différences de température de la manière suivante: à saturation de l'adsorbant, les hydrocarbures occupent tous les sites d'adsorption (les plus et les moins favorables). En revanche, à basse température ($T < 150^{\circ}\text{C}$) lors d'un test "cold-start", les hydrocarbures sont d'abord adsorbés préférentiellement sur les sites d'adsorption les plus favorables. En augmentant la température, les équilibres d'adsorption diminuent et les hydrocarbures ne sont plus adsorbés sur les sites d'adsorption les moins favorables. Néanmoins, dans notre cas, la présence d'eau dans le milieu est responsable de la suppression du pic à $T < 170^{\circ}\text{C}$, en raison de la compétition avec les HC.

En intégrant la partie située entre le profil FID et la valeur de $[C_0]$, il est possible de calculer pour chaque matériau le pourcentage d'hydrocarbures éliminés. Le pourcentage d'hydrocarbures éliminé varie entre 20% pour la zéolithe 5A et 64% pour la zéolithe HZSM5-11. Ceci confirme donc les conclusions élaborées sur les mélanges simples. La zéolithe ZSM5 semble être la mieux adaptée en termes de topologie et d'acidité au piégeage d'un mélange d'HC composé de propène, toluène et décane, que ce soit en absence/présence d'inhibiteurs. Nous allons voir dans la partie suivante que l'élimination des hydrocarbures passe principalement par leur oxydation en CO_x à partir de 250°C .

IV.2. Performance des zéolithes pour l'oxydation des HC

Les profils d'émission des HC sont donc intimement liés à ceux des produits d'oxydation (Figure 117). De manière générale, on observe pour les différentes structures:

- Une température de début d'oxydation dans la gamme $340\text{-}410^{\circ}\text{C}$, seule la zéolithe ZSM-5 présente une température d'oxydation nettement inférieure aux autres à environ 250°C .
- Les réactions d'oxydation conduisent majoritairement à la formation (plus ou moins minoritaire) de CO_2 et à la formation minoritaire de CO. Seule la zéolithe 5A présente des quantités proches en CO et CO_2 (Tableau 39). En revanche, le rapport CO_2/CO n'augmente pas avec l'acidité des zéolithes, le rapport le plus important étant obtenu pour la zéolithe HY-15. Les rapports CO_2/CO sont donc plutôt fonction de la nature des HC adsorbés (plus d'insaturés = plus de CO).

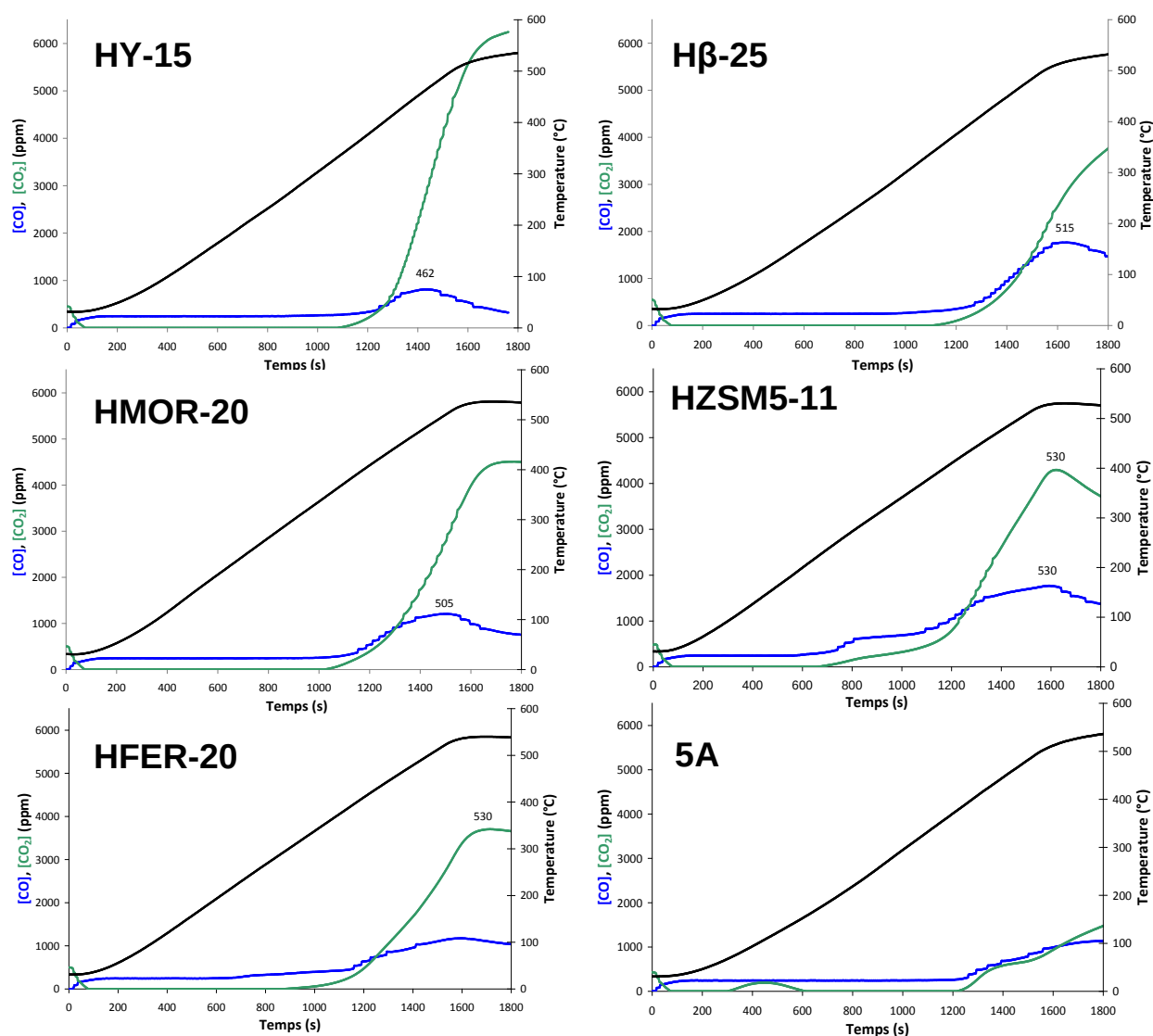


Figure 117: Profils d'émission des produits d'oxydations (CO et CO₂) lors d'un test "cold-start"; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

D'après le Tableau 39, il est possible de constater que les différentes zéolithes émettent en moyenne 0.4 mmol/g de CO_x avec un rapport CO₂/CO entre 1.6 et 4. La zéolithe HY-15 est en revanche très sélective pour le CO₂ puisqu'un rapport de 11 a été obtenu sur ce matériau. Néanmoins, il est également important de prendre en compte qu'une partie, même mineur des produits d'oxydation proviennent de réactions de réduction catalytique sélective des oxydes d'azotes. Ce point va être abordé dans la prochaine partie.

Lopez-Fonseca *et al.* [54] ainsi que Gonzalez-Velasco *et al.* [55] ont étudié l'oxydation catalytique du dichlorométhane (DCM) et du trichloroéthane (TCE) sur différentes structures zéolithiques protonées (HY, HZSM5 et Hβ). Des températures de début d'oxydation à partir

de 300°C ont été mesurées en présence d'eau. D'après ces auteurs, l'activité catalytique des zéolithes protonées provient aussi majoritairement de l'acidité de Brønsted mesurée sur ces matériaux.

Zéolithe	HY-15	H β -25	HMOR-20	HZSM5-11	HFER-20	5A
CO (mmol/g)	0.45	0.45	0.35	0.80	0.45	0.25
CO ₂ (mmol/g)	1.65	0.85	1.40	1.70	1.25	0.40
CO ₂ /CO	11.0	1.9	4.0	2.1	2.8	1.6

Tableau 51: Quantités émises de CO et CO₂ et rapport CO₂/CO en fonction de la zéolithe; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

IV.3. Performances en réduction des oxydes d'azote

Les profils des oxydes d'azotes (NO, NO₂ et NO_x) sont présentés pour les différentes zéolithes étudiées sur la Figure 89 en fonction de la température.

La conversion des NO_x en N₂ des différentes structures (Tableau 52) varie de 25% pour la zéolithe HY-15 à 81% pour la zéolithe HZSM5-11. De manière générale, les fenêtres de conversion des NO_x vont dépendre également des profils de désorption des hydrocarbures. Ainsi, la réduction maximale des oxydes d'azote interviendra juste après le maximum de désorption des HC. Une très faible quantité de N₂O (< 15 ppm) a été observée uniquement sur la zéolithe HMOR-20. De façon surprenante, aucune variation de la concentration en NO₂ n'est observé tout le long des tests "cold-start". Cette observation peut trouver une explication par le fait que NO₂ reste adsorbé sur la surface de la zéolithe où il réagit directement avec les hydrocarbures adsorbés.

Zéolithes	HY-15	H β -25	HMOR-20	HZSM5-11	HFER-20	5A
Fenêtre de conversion des NO _x (°C)	110-250 390-490	160-500	315-500	120-500	140-500	260-500
T _{max} de conversion des NO _x (°C)	160	320	450	220	230	390
% N ₂	25	52	63	81	63	53

Tableau 52: Plage de températures de déNO_x, T_{max} (°C) et pourcentage de déNO_x pour chaque structure.

La zéolithe HFER-20 présente une fenêtre large de déNO_x (140-500) avec un maximum d'activité à 230°C (63% de déNO_x). Ces températures semblent coïncider avec les températures d'émission du propène et de l'éthène rencontrées lors de la TPD sous atmosphère inerte. Ces insaturés, sont facilement "activés" par l'oxygène présent dans le mélange et sont

donc probablement les meilleurs réducteurs pour réaction de déNO_x. Ces espèces en plus du toluène et des produits de craquage du décane semblent également être les vrais réducteurs sur les zéolithes HZSM5-11, HY-15 et H β -25. En ce qui concerne la zéolithe HMOR-20, le maximum de déNO_x coïncide avec le maximum d'émission des HC sur le profil FID.

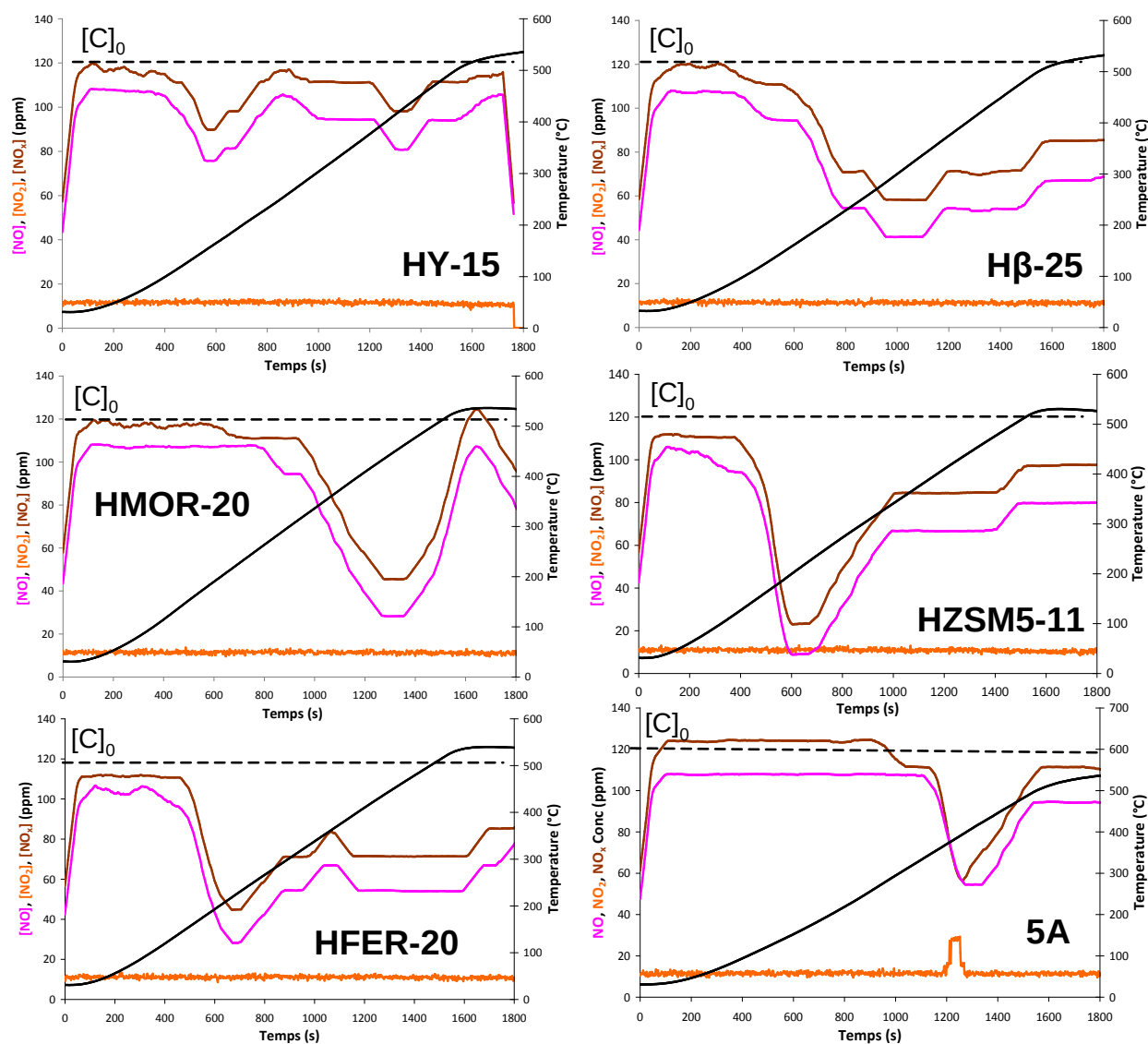


Figure 118: Profils d'émission des NO_x lors d'un test "cold-start" en fonction de la structure; m= 200mg; mélange réactionnel: 6000 ppm HC éq. C₁ + 250 ppm CO + 100 ppm NO + 10% O₂ + 3% H₂O, débit 250 mL/min; rampe: 20°C/min.

Conclusions

Les différentes techniques de caractérisation employées ont permis de montrer que:

- Le volume microporeux accessible à l'azote (mais également aux HC) suit l'ordre: HY-15 > H β -25 > HZSM5-11 $\approx$ HMOR-20 $\approx$ 5A >> HFER-20; les zéolithes H β -25, HMOR-20, 5A et HFER-20 ont des surfaces spécifiques non négligeables.
- La zéolithe H β -25 est moins bien cristallisée que les autres zéolithes et présente plus de défauts structuraux (sites Al³⁺ jouant le rôle d'acide de Lewis). L'acidité de Brønsted suit l'ordre HZSM5-11 $\approx$ HMOR-20 >> H β -25 > HY-15; les zéolithes HMOR-20 et HZSM5-11 présentent également les sites acides les plus forts.

Pour les zéolithes présentant une structure tridimensionnelle à larges pores (FAU, *BEA), une compétition d'adsorption thermodynamique est observée entre le décane et le toluène, à l'avantage de l'alcane. En revanche, ces effets de compétition ne sont plus observés pour les zéolithes unidimensionnelles (MOR) ou ayant un comportement pseudo-unidimensionnel vis-à-vis de l'adsorption et la diffusion des HC (MFI, FER). Des phénomènes d'exclusion stérique pour la structure FER (pour le toluène et le décane) et la structure LTA (pour le toluène) ont été également observés.

Les tentatives de découplage des effets respectifs des caractéristiques porosimétriques et de l'acidité ont montré que:

- Une forte acidité de Lewis et de Brønsted favorise l'adsorption des insaturés et notamment de propène quand les HC sont en mélange. Dans ce cas, les molécules de décane occupent plutôt les sites non spécifiques (parois) résiduels.
- La taille des pores/fenêtres optimale pour le toluène semble être comprise entre 5.5 et 6 Å et entre 4 et 5 Å pour le propène. En présence de ces HC, le décane s'adsorbe davantage dans les supercages (FAU, LTA).

Enfin, les tests "cold-start" sous mélange complet ($\text{HC} + \text{O}_2 + \text{CO} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$) ont permis de confirmer le comportement observé en présence des HC seuls, ce qui rend possible l'interprétation fine des résultats. En termes d'HC éliminés, le classement suivant a été obtenu:

$$\text{HZSM5-11} > \text{H}\beta\text{-25} > \text{HY-15} > \text{HMOR-20} \approx \text{HFER-20} > 5\text{A}$$

En revanche, en termes de réduction des oxydes d'azote en N_2 , le classement suivant a été obtenu:

$$\text{HZSM5-11} > \text{HMOR-20} \approx \text{HFER-20} > \text{H}\beta\text{-25} \approx 5\text{A} > \text{HY-15}$$

Ainsi, parmi les zéolithes étudiées au cours de la thèse, la zéolithe HZSM5-11 présente d'excellentes caractéristiques en termes de sélectivité pour les HC adsorbés, de quantités d'HC éliminés sur un cycle (63%) et de conversion des NO_x en N_2 (81%) à 220°C.

Par contre, même si d'autres zéolithes comme la zéolithe H β -25 et HY-15 présentent des capacités d'adsorption supérieures, la sélectivité d'adsorption évolue tout le long du remplissage de la porosité, ce qui peut être un désavantage pour une application de type "cold-start".

Références

- [1] G. Onyestyak, J. Valyon, L.V.C. Rees, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 93-97.
- [2] A. Omegna, M. Vasic, J.A. van Bokhoven, G. Pirngruber, R. Prins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 447-452.
- [3] Yu Liu, Wenzhong Zhang, and Thomas J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1255-1258.
- [4] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New-York, 1974.
- [5] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collectin of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New-York, 2001.
- [6] <http://www.iza-online.org/>
- [7] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, *Studies in Surface and Catalysis* 58 (1991).
- [8] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 93-102.
- [9] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, *Langmuir* 7 (1991) 1695-1701.
- [10] O.V. Manoilova, J. Dakka, R.A. Sheldon, A.A. Tsyganenko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 163.
- [11] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 2047.
- [12] N.N. Trukhan, A.A. Panchenko, E. Roduner, *Langmuir* 21 (2005) 10545.
- [13] T. Armaroli, M. Bevilacqua, M. Trombetta, A. Gutiérrez Alejandre, J. Ramirez, G. Busca, *Appl. Catal. A* 220 (2001) 181-190.
- [14] M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R.J. Willey, *J. Catal.* 179 (1998) 581-596.
- [15] J.L. de Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, *Micropor and Mesopor. Mater.* 72 (2004) 119-125.
- [16] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, *Micropor. Mesopor. Mater.* 131 (2010) 350-357.
- [17] P. Hoffmann, J.A. Lobo, *Micropor and Mesopor. Mater.* 106 (2007) 122-128.
- [18] B. Gil, L. Mokrzyckib, B. Sulikowskib, Z. Olejniczak, S. Walasa, *Catalysis Today* 152 (2010) 24-32.
- [19] A. Krejci, S. Al-Khattaf, M. Ashraf Ali, M. Bejblova, J. Cejka, *Appl. Catal. A* 377 (2010) 99-106.
- [20] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, J.F. Joly, E. Benazzi, *Zeolites* 13 (1993).
- [21] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69 (1973) 373.
- [22] M.W. Anderson, J. Klinowsky, *Zeolites* 6 (1986) 455.
- [23] A. Boréave, A. Auroux, C. Guimon, *Microporous Materials* 11 (1997) 275-291.
- [24] A. Alberti, *Zeolites* 19 (1997) 411-415.
- [25] O. Marie, F. Thibault-Starzyk, P. Massiani, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5073-5081.
- [26] K. Chakarova, K. Hadjiivanov, *Micropor. Mesopor. Mater.* 143 (2011) 180-188.
- [27] S. Todorova, B.-L. Su, *J. Mol. Catal. A* 201 (2003) 223-235.
- [28] V.L. Zholobenko, D.B. Lukyanov, J. Dwyer, W.J. Smith, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2715-2721.
- [29] J.M. Lopez, M.V. Navarro, T. Garcia, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandia, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, D. Cazorla-Amoros, *Micropor. Mesopor. Mater.* 130 (2010) 239-247.
- [30] D. Schuring, *Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding*, thèse de doctorat, Université de Eindhoven, Pays-Bas, 2002.
- [31] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y. JoongKim, R.Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 55-64.
- [32] R.M. Serra, E.E. Miro, P. Bolcatto, A.V. Boix, *Micropor. Mesopor. Mater.* 147 (2012) 17-29.
- [33] L. Song, Z. Sun, L. Duan, J. Gu, G.S. McDougall, *Micropor. Mesopor. Mater.* 104 (2007) 115-128.
- [34] A.O. Koriabkina, A.M. de Jong, D. Schuring, J. van Grondelle, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 9559-9566.
- [35] B. Smit, *Chem. Rev.* 108 (2008) 4125-4184.
- [36] G. Onyestyak, J. Valyon, L.V.C. Rees, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 93-97.
- [37] I. Daems, G.V. Baron, S. Punathanam, R.Q. Snurr, J.F.M. Denayer, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2191-2197.
- [38] Vlugt, T.; Krishna, R.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1102.
- [39] Dubbeldam, D. Calero, S. Vlugt, T. J. H.; Krishna, R. Maesen, T. Smit, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12301.
- [40] Dubbeldam, D.; Calero, S.; Maesen, T. L. M.; Smit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (2003) 3624.
- [41] Berend Smit, *Chem. Rev.* , 108 (2008) 4125-4184.
- [42] K.F. Czaplewski, T.L. Reitz, Y. JoongKim, R.Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 55-64.
- [43] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1474-1479.
- [44] M. Sakuth, J. Meyer, J. Gmehlin, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 895-899.
- [45] N.R. Burke, D.L. Trimm, R.F. Howe, *Appl. Catal. B: Env.* 46 (2003) 97-104.

- [46] S.P. Elangovan, M. Ogura, S. Ernst, M. Hartmann, S. Tontisirin, M.E. Davis, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 210-215.
- [47] J.H. Park, S.J. Park, H.A. Ahn, I.S. Nam, G.K. Yeo, J.K. Kil, Y.K. Youn, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 178–184.
- [48] P.J. Wesson, R.Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.* 125 (2009) 35-38.
- [49] A. Iliyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 171–177.
- [50] Z. Sarshar, M.H. Zahedi-Niaki, Q. Huang, M. Eic, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B* 87 (2009) 37–45.
- [51] B. Dupuy, S. Laforge, C. Morais, C. Bachmann, P. Magnoux, F. Richard, *Appl. Catal. A* 413-414 (2012) 192-204.
- [52] R. Krishna, J.M. van Baten, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 296-298.
- [53] B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 161-175.
- [54] R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A* 271 (2004) 39–46.
- [55] J.R. González-Velasco, R. López-Fonseca, A. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz, P. Steltenpohl, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 233–242.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce travail consistait en l'étude de l'adsorption/désorption d'un mélange complexe d'hydrocarbures (propène, toluène et décane) en absence/présence d'inhibiteurs, en vue d'une application de type "cold-start". Les adsorbants étudiés étaient des matériaux zéolithiques présentant des topologies et des propriétés de surfaces différentes (acidité, hydrophobicité, caractère rédox). Une méthodologie particulière utilisant la spectroscopie IR en phase gaz a été spécialement développée au sein de notre laboratoire dans le but de réaliser des courbes de percée et d'étudier la désorption des hydrocarbures sous différentes atmosphères (He, He/O₂ ou He/NO/O₂) en absence/présence d'eau.

Au cours de cette thèse, 15 zéolithes différentes ont été testées sous forme de trois séries:

- Etude de la zéolithe Y protonée (structure FAU) pour différents rapports Si/Al (5, 15, 30, 80 et 100).
- Etude de la modification du cation compensateur (Ce, Cs, Pt et Cu) sur la zéolithe HY-5.
- Etude de l'influence de la structure (FAU, *BEA, MOR, MFI, FER et LTA) avec un rapport Si/Al maintenu le plus proche possible de 15.

L'étude des mécanismes d'adsorption du mélange ternaire d'hydrocarbures en atmosphère sèche a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions spécifiques entre les hydrocarbures insaturés (toluène et propène) avec les sites acides (Lewis et Brønsted) quand ceux-ci sont présents en concentration suffisante dans la zéolithe. De plus, l'incorporation d'espèces métalliques (notamment les espèces Cu^{x+} en position d'échange) dans la zéolithe HY-5 offre des nouveaux sites d'adsorption pour les insaturés. Par contre, le décane est principalement adsorbé via des interactions dispersives (non spécifiques) avec les parois et son adsorption est favorisée pour les surfaces hydrophobes (rapport Si/Al élevé).

En atmosphère humide (HC + 1% H₂O), l'eau a logiquement un effet particulièrement négatif aux faibles rapports Si/Al, en raison d'une compétition avec les HC sur les sites acides. En revanche, l'impact des autres inhibiteurs potentiels (NO et CO) est la plupart du temps négligeable.

Pour les zéolithes protonées présentant une structure tridimensionnelle à larges pores (FAU, *BEA), une compétition d'adsorption thermodynamique est observée entre le décane et le toluène, à l'avantage de l'alcane. En revanche, ces effets de compétition ne sont plus observés pour les zéolithes unidimensionnelles (MOR) ou ayant un comportement pseudo-unidimensionnel vis-à-vis de l'adsorption et la diffusion des HC (MFI, FER). Des phénomènes d'exclusion stérique pour la structure FER (pour le toluène et le décane) et la structure LTA (pour le toluène) ont été également observés.

L'approche thermodynamique utilisant les capacités d'adsorption à saturation a été complétée par une méthodologie permettant de définir les sélectivités instantanées relatives à l'adsorption de chaque HC tout au long du remplissage de la porosité. Ceci a permis également de mettre en évidence des différences de comportement entre les zéolithes étudiées, et notamment de définir celles qui pourraient présenter les meilleures aptitudes pour une application cold-start. A cet égard, les zéolithes pseudo-unidimensionnelles (HZSM5 voire HMOR) présentent les sélectivités d'adsorption les plus équilibrées entre les différents HC tout au long de la phase d'adsorption.

Ces résultats ont été confirmés lors des tests réalisés en condition "cold-start" (montée en température de 35 à 500 °C ($v = 20$ °C/min) sous 6000 ppm HC éq. C_1 , 100 ppm NO, 250 ppm CO, 10% O_2 et 3% H_2O).

Les principaux résultats concernant l'élimination des HC et la conversion des NO_x en N_2 sur un cycle "cold-start" sont résumés respectivement sur la Figure 119 et la Figure 120.

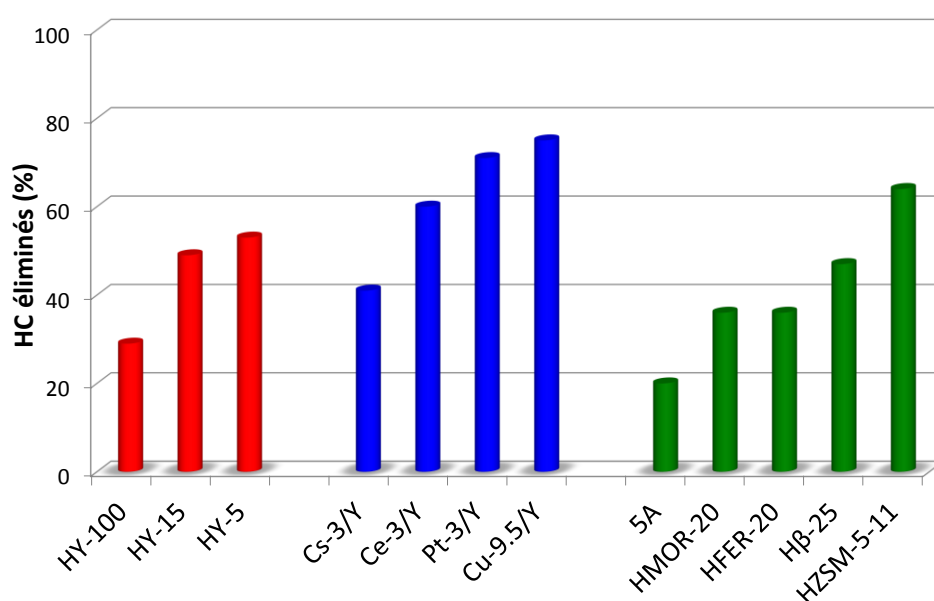


Figure 119: Pourcentage d'HC éliminés lors d'un cycle "cold-start".

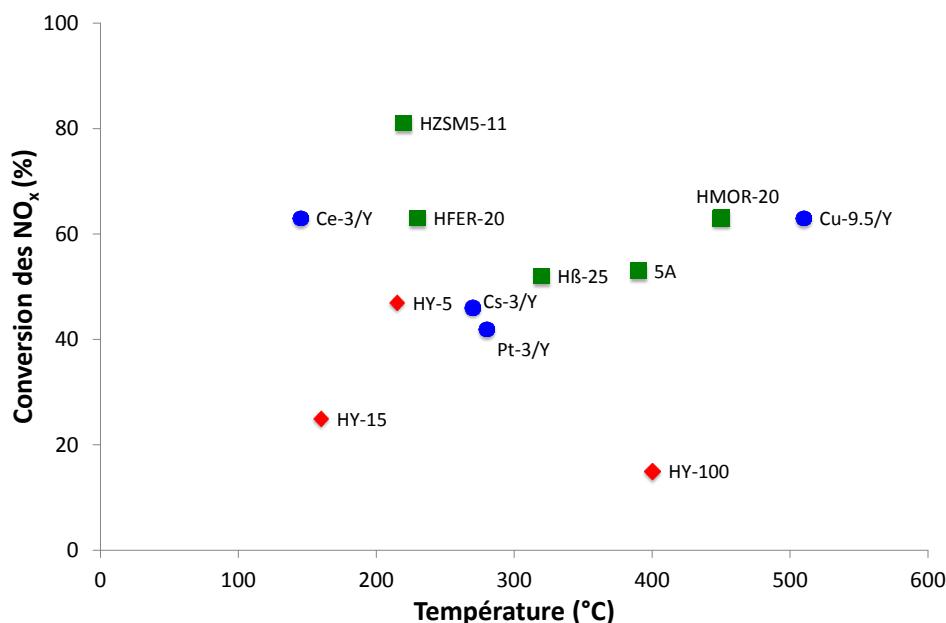


Figure 120: Pourcentage de conversion des NO_x lors d'un cycle "cold-start".

Une forte activité pour l'élimination des HC est induite soit par la présence de cations métalliques actifs en oxydation (Pt, Cu), soit par la concentration importante de sites acides (HZSM5) (Figure 119).

Les meilleures conversions des NO_x ont été obtenues soit pour: (i) les zéolithes les plus acides (HZSM5, HMOR et HFER) et/ou des rapports Si/Al intermédiaires (5-25); (ii) les zéolithes avec des cations en position d'échange (Cu^{x+}) (Figure 120).

En perspective à ce travail, plusieurs pistes peuvent être envisagées:

- Il serait certainement utile de compléter les résultats obtenus par une étude plus complète de la structure MFI en utilisant différents rapports Si/Al et en faisant varier la nature (Cu, Ag, Fe...) et la quantité de cation compensateur. Ceci devrait conduire à une optimisation des quantités d'HC éliminés et de la réduction des NO_x.
- De plus, des combinaisons de zéolithes pourraient être effectuées afin d'utiliser au mieux les propriétés intéressantes de chaque structure. Différents tests pourraient ainsi être envisagés en présence d'un mélange mécanique de zéolithes ou alors de lits successifs constitués de zéolithes différentes.
- Finalement, les mécanismes pourraient être précisés en réalisant des expériences d'adsorption des HC seuls ou en mélange par spectroscopie infrarouge in situ.

RESUME

Actuellement, environ 80% de la pollution par les hydrocarbures (HC) imbrûlés est émise durant la période de démarrage à froid des moteurs (période dite de "cold-start"), d'une durée approximative de 120 s. Pour les véhicules Diesel, une méthode particulièrement prometteuse pourrait consister à piéger les HC sur un adsorbant à des températures inférieures à 200-250 °C, pour les oxyder ensuite à plus haute température grâce à un catalyseur d'oxydation conventionnel. Cependant, peu d'études dans la littérature traitent de l'adsorption/désorption d'un mélange complexe d'HC, notamment en présence d'inhibiteurs.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer dans quelle mesure les propriétés structurales et chimiques d'adsorbants zéolithiques pouvaient affecter les caractéristiques d'adsorption et désorption d'un mélange modèle d'HC (propène, toluène, décane) en absence/présence d'inhibiteurs (NO_x , H_2O , CO_x ...). Dans ce but, 3 séries de tests ont été menées pour mesurer les influences respectives: (i) de la composition du mélange d'HC (binaire/ternaire) ainsi que la présence d'eau sur la zéolithe HY de structure faujasite (pour différents rapports Si/Al); (ii) de l'incorporation d'un cation métallique (Cu, Pt, Ce, Cs) pour la zéolithe HY (rapport Si/Al = 5); (iii) de la topologie et de la porosité de zéolithes protonées (structures FAU, BEA, MOR, MFI, FER, LTA). Les propriétés texturales, structurales et chimiques des zéolithes étudiées ont été systématiquement caractérisées par porosimétrie à l'azote, DRX, FTIR/ATR, DRS-UV-Vis, FTIR du CO, NO et de la pyridine adsorbée.

D'une manière générale, les courbes de percée obtenues avec différentes compositions indiquent que la diffusion de chaque HC est fortement affectée par la présence d'autres composés présents simultanément dans le réseau poreux. Pour les zéolithes Y protonées, les faibles rapports Si/Al favorisent la sélectivité pour l'adsorption des insaturés alors que les zéolithes plus hydrophobes (Si/Al élevés) adsorbent préférentiellement le décane. Parmi les différents inhibiteurs testés (CO , NO_x , H_2O), seul l'eau impacte fortement les capacités d'adsorption aux faibles rapports Si/Al, en raison d'une compétition avec les HC sur les sites acides. L'incorporation d'espèces métalliques dans la zéolithe HY-5 améliore la sélectivité d'adsorption pour les insaturés, notamment les plus légers (propène). Les expériences de TPSR sous atmosphère réactive ont montré que la présence de nouveaux sites acides de Lewis Cu^+ et/ou Cu^{2+} en position d'échange améliore fortement la réduction des NO_x par les HC pré-adsorbés. La zéolithe modifiée au Pt a un comportement typique d'un catalyseur d'oxydation, l'intégralité des composés carbonés (HC, CO , ...) étant totalement convertie en CO_2 à partir de 300°C. L'étude des caractéristiques d'adsorption/désorption des HC pour différentes structures zéolithiques a permis de montrer que la topologie ainsi que la force des sites acides sont également des paramètres déterminants pour le piégeage des HC. L'ensemble de ces résultats permet d'envisager l'utilisation de certaines des formulations testées pour une application "cold-start".

ABSTRACT

Currently, about 80% of the pollution from unburnt hydrocarbons (HC) is emitted during the cold-start period, for an approximate duration of 120 s. For Diesel vehicles, a promising approach might be to trap the HC onto an adsorbent below 200-250 °C, and then to oxidize them at higher temperatures over a conventional oxidation catalyst. However, few publications in the literature deal with the adsorption / desorption of a complex mixture of HC, especially in the presence of inhibitors.

In this study, we tried to assess in which extent structural and chemical properties of zeolite adsorbents could affect the adsorption and desorption characteristics of a model mixture of HC (propene, toluene, decane) in the absence/presence of inhibitors (NO_x , H_2O , CO_x ..). For this purpose, three sets of tests were performed in order to measure the respective influences of: (i) the composition of the HC mixture (ternary/binary) and the presence of water on the HY zeolite (with the faujasite structure) for several Si/Al ratios; (ii) the incorporation of a metallic cation (Cu, Pt, Ce, Cs) in the HY zeolite (Si/Al = 5); (iii) the topology and porosity of protonated zeolite (FAU, BEA, MOR, MFI, FER, LTA structures). The textural, structural and chemical properties of the studied zeolites were systematically characterized by nitrogen porosimetry, XRD, FTIR / ATR, DRS-UV-Vis, FTIR of CO, NO and adsorbed pyridine.

In general, the breakthrough curves obtained with different compositions indicate that the distribution of each HC is strongly affected by the presence of other compounds present simultaneously in the porous network. For protonated Y zeolites, low Si/Al ratios promote selectively the adsorption of unsaturated HC while the more hydrophobic zeolites (for higher Si/Al ratios) preferentially adsorb decane. Among the various tested inhibitors (CO , NO_x , H_2O), only water has a strong influence on the adsorption capacities at low Si/Al ratios, due to a competitive adsorption with HC on acid sites. The incorporation of metallic species in the HY-5 zeolite enhances the selectivity for the adsorption of unsaturated hydrocarbons and especially the light ones (propene). TPSR experiments under reactive atmosphere showed that the presence of new Lewis acid sites Cu^+ and/or Cu^{2+} on an exchange site strongly improves the NO_x reduction by pre-adsorbed HC. The impregnated Pt-zeolite has a typical behaviour of an oxidation catalyst, all of the carbonaceous compounds (HC, CO ,...) being completely converted to CO_2 from 300 °C. The study of adsorption/desorption characteristics of HC among different zeolitic structures show that the topology and the strength of acid sites are also critical for the HC trapping. All these results allow to consider using some of these tested formulations for a "cold-start" application.