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

École doctorale SIMPPÉ : Science et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

Par M^me^ Florine DELACHAUX

Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau

Application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés

---

Soutenance le 19 décembre 2018

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Igor BEZVERKHYY	Chargé de recherche CNRS, Université de Bourgogne
	M^me^ Isabelle POLAERT	Maître de conférences, INSA Rouen Normandie
Examinateurs :	M^me^ Vanessa FIERRO	Directrice de recherche CNRS, Université de Lorraine
	M^me^ Laurence MUHR	Professeur, Université de Lorraine
	M. Michel THOMAS	Ingénieur de recherche, IFP Énergies Nouvelles
	M^me^ Cécile VALLIÈRES	Professeur, Université de Lorraine Directeur de thèse
Membre invité :	M. Hubert MONNIER	Responsable d'études, Institut National de Recherche et de Sécurité Co-directeur de thèse

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UMR 7274

1, Rue Grandville – BP 20451 – 54001 Nancy Cedex

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été financés par l'INRS. Ils ont été réalisés au laboratoire PROCEP à l'INRS et au sein de l'équipe SAFE du LRGP.

Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse, M^{me} Cécile VALLIÈRES et M. Hubert MONNIER, qui m'ont accompagnée tout au long de ce travail. Je suis très reconnaissante de leur implication, leurs conseils et leur soutien durant ces trois années.

Je remercie M. Igor BEZVERKHYY et M^{me} Isabelle POLAERT qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail et de partager leurs ressentis et commentaires. Je remercie également M^{me} Vanessa FIERRO, M^{me} Laurence MUHR et M. Michel THOMAS en leur qualité de membres de mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement M^{me} Marie-Thérèse LECLER et M^{me} Jiawen MIAO de l'INRS pour l'aide apportée, que ce soit lors des expériences d'adsorption ou pour l'interprétation des résultats obtenus.
Je n'oublie pas non plus M. Michaël BADAWI et M. Etienne HESSOU du LPCT pour leur étroite collaboration concernant la modélisation du phénomène d'adsorption sur les zéolithes. Cette coopération a permis d'enrichir nos travaux respectifs en partageant nos compétences et nos outils de travail.

Merci également aux membres des équipes SAFE et PROCEP que j'ai pu côtoyer durant ces trois années ; avec une pensée particulière aux plus jeunes d'entre eux : Tsilla pour nos discussions sur les hérésies de la langue française, Sabrina pour notre apprentissage commun des techniques de caractérisation d'un adsorbant, François pour les repas partagés au LRGP, Mathieu pour les pauses café du matin, Cristian pour la découverte de l'Equateur, Nassim pour l'arrosage de la plante verte, …

Mes pensées vont à présent à mes parents, ma sœur, mes grands-parents et plus largement ma famille qui m'ont toujours accompagnée et soutenue, de mes premiers pas jusqu'à ma soutenance de thèse aujourd'hui. Un bon repas de famille, rien de tel pour mettre la science entre parenthèses quelques instants !

Je suis également reconnaissante envers mes amis qui m'ont supportée et si souvent changé les idées : à la piscine, sur le stade d'athlé., en rando. ou bien sur les skis.

Et merci à Jean d'être à mes côtés, que ce soit pour me questionner sur l'avancée de ma thèse, pour partager le quotidien agrémenté de bons petits plats, et de nous permettre de partir tutoyer les sommets ou voguer au fil de l'eau.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre 1 Etude bibliographique 5

A. Diesel 7

I. Fonctionnement du moteur 7

II. Normes d'émissions 7

III. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) 9

IV. Emissions des principaux polluants et effets sur la santé 10

1. Oxydes d'azote (NOx) 11

2. Oxydes de carbone (COx) 11

3. Hydrocarbures imbrûlés (HC) 11

4. Particules 12

B. Techniques de traitement 12

I. Principales techniques de traitement actuelles 12

1. Réduction catalytique sélective (SCR) 12

2. Stockage et réduction des NOx (NSR) 13

3. Recirculation sélective des NOx (SNR) 14

4. Recirculation des gaz d'échappement (EGR) 14

5. Catalyseur d'oxydation diesel (DOC) 14

II. Limites des techniques de traitement actuelles 15

III. Procédé de traitement étudié 15

C. Adsorbants 19

I. Charbons actifs 19

II. Metal Organic Frameworks (MOF) 21

III. Zéolithes 22

IV. Autres adsorbants 24

D. Adsorbats 27

E. Choix du matériau 27

I. FAU 29

II. MFI 30
III. MOR 31
F. Zéolithes utilisées 32
Chapitre 2 Matériel et méthodes 33
A. Caractérisation des zéolithes 35
I. Manométrie d'adsorption 35
1. Surface spécifique et porosité 36
2. Isothermes d'adsorption 40
II. Pycnométrie à hélium 42
III. Granulométrie 43
IV. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 44
B. Fronts de percée 45
I. Préparation des échantillons 45
II. Installation expérimentale 45
III. Analyse des gaz 49
IV. Cycles d'adsorption et de désorption 50
V. Composition des mélanges gazeux 51
VI. Fronts de percée 51
Chapitre 3 Caractérisations des zéolithes et adsorption des corps purs 55
A. Caractérisation des zéolithes 57
I. Surface spécifique 57
II. Porosité 58
III. Granulométrie 60
IV. Forme des grains 61
V. Masse volumique 62
B. Adsorption des corps purs 63
I. Isothermes d'adsorption 63

1. Azote (N_2) 63
a. Expériences 63
b. Modélisation moléculaire 70
c. Comparaison des résultats 72
2. Dioxyde de carbone (CO_2) 73
a. Expériences 73
b. Modélisation moléculaire 78
c. Comparaison des résultats 79
3. Vapeur d'eau (H_2O) 80
II. Fronts de percée 81
1. Monoxyde d'azote (NO) 81
2. Dioxyde d'azote (NO_2) 82
3. Monoxyde de carbone (CO) 83
III. Conclusion sur l'adsorption des corps purs 84

Chapitre 4 Adsorption de mélanges gazeux 87

A. Influence de la nature du cation sur plusieurs cycles d'adsorption et de désorption 89
I. Comportement de la zéolithe Na Y 89
II. Comportement de la zéolithe NH_4 Y 93
III. Comportement de la zéolithe H Y 95
IV. Conclusion sur l'influence de la nature du cation 97
B. Influence de la présence de dioxygène 99
I. Adsorption de NO 99
1. Absence de dioxygène 99
2. Présence de dioxygène 100
II. Adsorption de NO_2 102
1. Absence de dioxygène 102
2. Présence de dioxygène 102
III. Adsorption du mélange NO / NO_2 104

1. Absence de dioxygène 104
2. Présence de dioxygène 105
IV. Conclusion sur l'influence de la présence de dioxygène 106
C. Influence de la teneur en eau 108
I. Présence d'eau liée dans la zéolithe 109
1. Adsorption de NO 109
2. Adsorption de NO_2 110
3. Adsorption du mélange NO / NO_2 112
II. Présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux 114
1. Adsorption de vapeur d'eau seule 115
2. Adsorption du mélange NO / NO_2 en présence de vapeur d'eau 116
III. Conclusion sur l'influence de la teneur en eau 122
D. Influence de la température 123
I. Absence de vapeur d'eau 123
II. Présence de vapeur d'eau 125
1. 60°C 125
2. 90°C 130
3. Comparaison entre 30, 60 et 90°C 134
E. Estimation de la masse de zéolithe à utiliser 136
F. Conclusion sur l'adsorption de mélanges gazeux 139
Conclusions et perspectives 147
Tables des illustrations 153
Nomenclature 163
Références 169

Introduction

Depuis 2012, les gaz d'échappement issus de la motorisation diesel sont connus pour être cancérigènes [1]. En France, près de 800 000 salariés sont potentiellement exposés aux fumées diesel des véhicules non routiers comme par exemple les engins du Bâtiment et Travaux Publics (BTP) (tractopelles, pelles mécaniques, fraiseuses). La diminution de l'exposition à ces fumées, identifiées comme étant la première source d'exposition à un cancérigène, est ainsi une des actions prioritaires de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) [2].

L'échappement diesel est composé d'une centaine de produits sous forme gazeuse, liquide et solide. Les produits gazeux les plus étudiés ces dernières années, pour des questions de santé au travail, sont le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures imbrûlés (HC). Les particules de suies chargées en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) font aussi l'objet de recherches de la part des constructeurs et des laboratoires.

La présente étude se focalise sur le traitement de la phase gazeuse, et plus précisément sur la diminution des concentrations de sortie de NO et NO_2 (NOx) et de CO. Actuellement, des solutions catalytiques existent afin de réduire les concentrations de ces gaz toxiques post combustion. Mais ces solutions, qui sont particulièrement efficaces à température élevée, ne sont pas adaptées pour les véhicules non routiers qui, eux, sont souvent employés de façon discontinue avec par conséquence une grande utilisation du moteur à basse température. Les démarrages à froid génèrent moins de NOx qu'à haute température mais les quantités émises sont tout de même supérieures aux Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) qui sont égales à 2 et 0,5 ppm respectivement pour NO et NO_2 [3]. De plus, certains procédés catalytiques peuvent conduire à l'émissions de substances chimiques toxiques, comme le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ammoniac (NH_3), qui doivent ensuite être traités afin d'éviter leur rejet dans l'atmosphère. Cela en fait donc un problème de santé pour les personnes travaillant dans les espaces confinés dans lesquels la ventilation est inadéquate, comme par exemple dans les parkings souterrains en construction, les tunnels autoroutiers, les garages automobiles ou les centres de contrôle technique. Par conséquent, il est nécessaire d'élaborer un procédé différent afin de capturer les NOx et le CO. L'idée est d'utiliser un adsorbant capable de piéger les composés pendant une journée de travail et qui serait régénéré en dehors des heures de fonctionnement du véhicule, que ce soit sur le site même ou dans un centre spécialisé. Le système développé pourra être placé directement à la sortie de l'échappement. L'adsorbant doit répondre à certains critères :

- Etre sélectif : l'objectif est de capturer uniquement les NOx et le CO. Les autres composés comme le CO_2, la vapeur d'eau ou encore les HC ne doivent pas être en concurrence.
- Posséder un grand pouvoir adsorbant : la masse de zéolithe doit être suffisamment faible pour être placée sur un engin de chantier tout en ayant la capacité d'adsorber les composés ciblés le temps d'une journée de travail.
- Etre efficace à température modérée dans une atmosphère humide.
- Etre régénérable.
- Etre peu coûteux.

L'adsorbant choisi pour répondre à ces contraintes est la zéolithe qui est un matériau sélectif, à grande porosité et résistant aux températures élevées. La zéolithe est un alumino-silicate cristallin constitué essentiellement d'atomes d'aluminium (Al), de silicium (Si) et d'oxygène (O). Il existe plus de 200 zéolithes, naturelles ou synthétisées. Elles sont principalement caractérisées par la taille de leurs pores, la valeur du ratio Si/Al et par la nature du cation compensateur de charge. Différentes zéolithes ont été sélectionnées afin d'étudier l'influence de ces paramètres. L'objectif est ainsi de sélectionner la zéolithe qui répondra au mieux aux critères énoncés précédemment.

Le premier chapitre expose le contexte de l'étude et insiste sur la problématique de santé au travail. Une analyse bibliographique rapporte les différentes techniques de traitement de l'échappement diesel actuellement utilisées par les constructeurs automobile. Ensuite, plusieurs adsorbants sont détaillés ce qui permet de choisir les zéolithes qui semblent les plus efficaces afin de répondre à la problématique exposée. Le second chapitre détaille les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : manométrie d'adsorption, pycnométrie à hélium, granulométrie, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et mesures de fronts de percée. Le troisième chapitre expose les résultats de caractérisation des zéolithes, leur capacité d'adsorption vis-à-vis des corps purs ainsi que les calculs de chaleurs isostériques d'adsorption de façon expérimentale et par modélisation moléculaire. Enfin, le dernier chapitre porte sur l'adsorption de mélanges gazeux sur trois zéolithes au cours de plusieurs cycles d'adsorption et de désorption. Une seule zéolithe a ensuite été retenue afin de mettre en évidence les réactions possibles entre NO et NO_2. Pour cela, l'adsorption séparée de NO et NO_2 et du mélange NO / NO_2 a été étudiée en présence et en absence d'O_2 et/ou d'H_2O. L'influence de la température d'adsorption a également été prise en considération.

Chapitre 1
Etude bibliographique

Dans ce chapitre, une partie est consacrée à la motorisation diesel avec des explications sur le fonctionnement du moteur, les normes d'émissions concernant les véhicules non routiers ainsi que les principaux polluants et leurs effets sur la santé. La deuxième partie détaille les différentes techniques de traitement existantes pour réduire les émissions de NOx et CO, les limites d'action de ces techniques ainsi que le procédé de traitement employé dans cette étude. La partie suivante porte sur les adsorbants commercialisés, suivie de données sur les adsorbats à prendre en considération. Enfin, les derniers paragraphes du chapitre expliquent le choix du matériau sélectionné pour l'étude.

A. Diesel

I. Fonctionnement du moteur

Le moteur diesel a été mis au point par l'ingénieur allemand Rudolf Diesel en 1897. C'est un moteur dit à allumage par compression dans lequel la combustion s'effectue spontanément lors de l'injection du carburant. En effet, la combustion se déclenche à une pression suffisamment élevée par auto-inflammation suite à la pulvérisation fine du combustible. Lorsque les conditions de concentration, de température et de pression sont atteintes, le jet s'enflamme et la combustion se propage à l'ensemble du jet [4]. Le mode de fonctionnement engendre une réaction de combustion plus hétérogène entre le carburant et l'air que dans le cas du moteur essence (dans lequel la combustion s'effectue grâce à l'étincelle d'une bougie). En effet, pour le diesel, la combustion n'est idéale qu'aux endroits de la chambre qui se trouvent dans les conditions d'auto-inflammation. Par conséquent, la concentration des espèces chimiques et la température sont très variables dans la chambre de combustion [5]. Pour pallier ce problème, la compression du mélange est augmentée par un excès d'air admis. Cette méthode permet au moteur diesel de posséder un meilleur rendement de combustion que le moteur essence ce qui mène à un plus faible rejet d'hydrocarbures imbrûlés (HC) et de monoxyde de carbone (CO). En moyenne, le moteur diesel produit 25 % de dioxyde de carbone (CO_2) en moins ce qui diminue son impact relatif à l'effet de serre. Enfin, sa durée de vie est supérieure [5]. Cependant, il est responsable du rejet de particules nocives et de l'émission de NOx en plus grande quantité, ce qui est dû à l'excès d'air dans la chambre de combustion.

II. Normes d'émissions

Depuis 1998, des normes européennes ont pour but de limiter les émissions de polluants concernant les véhicules non routiers. Ces normes sont fixées par la directive 97/68/CE [6], modifiée par la dernière directive 2004/26/CE [7]. Le tableau 1.1 indique les valeurs maximales européennes d'émissions des engins mobiles non routiers qui dépendent de la puissance du moteur et de la nature du polluant. Pour une même directive, les différentes phases permettent de mettre en place plusieurs dates d'application des normes afin de diminuer progressivement les émissions. Les phases III A, III B et IV ne concernent pas les moteurs destinés à la traction de locomotives, d'autorails et de

bateaux de navigation intérieure [7]. Ces phases sont harmonisées avec la réglementation américaine [8]. Pour la phase III A ainsi que les moteurs inférieurs à 56 kW de la phase III B, les limites d'émissions concernant les NOx et les HC sont valables pour la somme NOx + HC.

Tableau 1.1 : Limites européennes d'émissions pour les engins mobiles non routiers [5–7]

Directive	Phase	Puissance (kW)	Date d'application [a]	CO	NOx	HC	Particules
				(g.kWh^{-1})			
97/68/CE	I	130 - 560	31/12/1998	5,0	9,2	1,3	0,54
		75 - 130	31/12/1998	5,0	9,2	1,3	0,70
		37 - 75	31/03/1999	6,5	9,2	1,3	0,85
	II	130 - 560	31/12/2001	3,5	6,0	1,0	0,2
		75 - 130	31/12/2002	5,0	6,0	1,0	0,3
		37 - 75	31/12/2003	5,0	7,0	1,3	0,4
		18 - 37	31/12/2000	5,5	8,0	1,5	0,8
2004/26/CE	III A	130 - 560	31/12/2005	3,5	4,0		0,2
		75 - 130	31/12/2006	5,0	4,0		0,3
		37 - 75	31/12/2007	5,0	4,7		0,4
		19 - 37	31/12/2006	5,5	7,5		0,6
	III B	130 - 560	31/12/2010	3,5	2,0	0,19	0,02
		75 - 130	31/12/2011	5,0	3,3	0,19	0,02
		56 - 75	31/12/2011	5,0	3,3	0,19	0,02
		37 - 56	31/12/2012	5,0	4,7		0,025
	IV	130 - 560	31/12/2013	3,5	0,4	0,19	0,025
		56 - 130	31/09/2014	5,0	0,4	0,19	0,025

[a] La date d'application est celle à partir de laquelle les moteurs ne satisfaisant pas les normes ne peuvent plus être vendus

Une évolution de la réglementation est en cours en vue d'une application en 2019 ou 2020 [9]. Cette nouvelle réglementation limitera le nombre de particules émises par les moteurs diesel ; ces particules étant jusqu'à présent limitées en terme de masse émise [8].

III. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

Lorsque des travailleurs sont exposés à des substances en suspension dans l'atmosphère (gaz, vapeurs, aérosols, …), leur santé peut être altérée. Afin de réduire le risque de contracter une maladie professionnelle due à ces polluants, l'exposition des travailleurs doit être limitée. C'est pourquoi des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles (VLEP) ont été introduites. Le Ministère du Travail définit une VLEP comme étant : « la valeur limite d'un composé chimique qui représente la concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé sans risque en théorie d'altération pour sa santé » [10].

La directive de 1991, 91/322/CEE [11], est le premier texte référençant une liste de VLEP concernant des composés présents dans les gaz d'échappement diesel. Depuis, quatre autres directives se sont succédées jusqu'à la dernière, 2017/64/UE [3], datant de 2017. Le tableau 1.2 recense les VLEP européennes des principaux constituants des gaz d'échappement diesel, indiquées dans les directives successives. La VLEP 8 h est mesurée en prenant pour référence une période de travail de 8 h afin de protéger les salariés des effets à long terme. La VLEP court terme est mesurée sur une durée de 15 min et est destinée à protéger les personnes des effets immédiats ou à court terme.

Tableau 1.2 : Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle pour NO, NO_2, CO et CO_2 [3, 8, 11–14]

Directive	Date d'application	Agent chimique	Numéro CAS	VLEP 8 h		VLEP court terme	
				mg.m^{-3} [a]	ppm [b]	mg.m^{-3} [a]	ppm [b]
91/322/CEE	31/12/1993	NO	10102-43-9	30	25	-	-
		CO_2	124-38-9	9000	5000	-	-
98/24/CE	05/05/2001	NO	10102-43-9	30	25	-	-
		CO_2	124-38-9	9000	5000	-	-
2000/39/CE	31/12/2001	NO	10102-43-9	30	25	-	-
		CO_2	124-38-9	9000	5000	-	-
2009/161/UE	18/12/2011	NO	10102-43-9	30	25	-	-
		CO_2	124-38-9	9000	5000	-	-
2017/164/UE	21/08/2018	NO	10102-43-9	2,5	2	-	-
		NO_2	10102-44-0	0,96	0,5	1,91	1
		CO	630-08-0	23	20	117	100
		CO_2	124-38-9	9000	5000	-	-

[a] milligrammes par mètre cube d'air à 20°C et 101,3 kPa

[b] partie par millions et par volume d'air (mL.m^{-3})

IV.Emissions des principaux polluants et effets sur la santé

Le principe du moteur diesel est de convertir l'énergie chimique apportée par le carburant en énergie mécanique. La combustion totale du gazole devrait produire uniquement du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). A cause de la présence d'impuretés dans les hydrocarbures, de la complexité des réactions chimiques et de leur hétérogénéité au cours de la combustion, d'autres produits sont finalement formés [5]. Les gaz d'échappement diesel sont donc majoritairement composés d'eau (H_2O), de dioxyde de carbone (CO_2), de dioxygène (O_2) et de diazote (N_2), mais également de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azotes (NOx), d'hydrocarbures imbrûlés (HC), de dioxyde de soufre (SO_2) et de particules constituées principalement d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Le tableau 1.3 recense les principaux constituants et un ordre de grandeur de leur concentration est donné pour chacun d'entre eux. Le diazote (N_2) complète la composition des gaz d'échappement diesel.

Tableau 1.3 : Emissions des moteurs diesel [15, 16]

Composé	**Concentration**
NOx	300 à 2000 ppm [a]
CO	300 à 10000 ppm [a]
HC	200 à 1100 ppm [a]
SO_2	50 à 200 ppm [a]
Particules	20 à 200 $mg.m^{-3}$
H_2O	7 à 10 %
CO_2	7 à 10 %
O_2	3 à 17 %

[a] partie par million et par volume d'air ($mL.m^{-3}$)

Depuis 2012, les gaz d'échappements des moteurs diesel sont classés par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme étant cancérigènes de groupe 1 pour l'Homme [17]. En effet, ces gaz provoquent une augmentation des cancers du poumon et sont susceptibles d'accroître le risque de cancer de la vessie [1]. L'enquête Sumer 2010 [2] cite les émissions de moteurs diesel comme étant l'agent cancérigène auquel les salariés sont le plus exposés en France. Des études épidémiologiques montrent un risque plus important de cancers pour les travailleurs exposés à des émissions de moteurs diesel [8]. D'autres études sur les animaux montrent que ces émissions provoqueraient également des dommages sur l'ADN et la formation de tumeurs [8]. Enfin, les émissions diesel favoriseraient le développement de maladies cardiovasculaires, d'allergies respiratoires et d'irritations des yeux, et ce, à cause des polluants dont elles sont composées [8]. La formation de ces principaux polluants et leurs effets sur la santé sont détaillés ci-après.

1. Oxydes d'azote (NOx)

Le NO se forme dans les zones à très haute température par dissociation du diazote (N_2) et du dioxygène (O_2) au sein de la chambre de combustion. Au contact avec l'air, environ 80 % du NO formé s'oxyde et se transforme en NO_2 [18].

Le NO est considéré comme étant un gaz non toxique. Cependant, lorsqu'il est présent dans l'air inspiré, il peut s'absorber dans le sang et limite alors l'oxygénation des organes [19]. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le NO_2 peut endommager les fonctions pulmonaires et augmenter les troubles respiratoires puisqu'il est irritant pour les bronches [20]. Il participe également au phénomène de pluies acides par réaction avec l'humidité de l'air et à la formation du « smog » atmosphérique [18]. Le « smog » est un mélange toxique de polluants atmosphériques favorisant les maladies cardio-respiratoires ; il se présente sous la forme de « brouillard urbain » [21]. Enfin, le NO_2 est également responsable de la formation d'ozone, qui est un gaz irritant, en réagissant avec les Composés Organiques Volatiles (COV) sous l'effet du rayonnement ultra-violet (UV) [18, 22].

2. Oxydes de carbone (COx)

Les COx est le nom donné aux molécules de CO et CO_2. Ils proviennent de la combustion des hydrocarbures. Le CO_2 est produit lorsque le mélange carburant / comburant est en proportion stœchiométrique ou en excès de comburant tandis que le CO est émis lors de la combustion incomplète du carburant [18].

Le CO est la première cause de mortalité accidentelle chez l'Homme par une substance toxique en France [23]. Il se fixe sur l'hémoglobine et peut entraîner des troubles respiratoires et cardiaques, des effets asphyxiants ainsi que des maux de tête [24]. Un taux de 0,1 % de CO dans l'air tue en une heure tandis qu'un taux de 10 % tue immédiatement [25]. Le CO est aussi responsable de l'augmentation de l'ozone et du méthane et contribue au « smog » atmosphérique [18]. Le CO_2 est un gaz non toxique ; c'est cependant l'un des principaux gaz à effet de serre et sa durée de vie dans l'atmosphère est d'environ 100 ans. Il contribue ainsi à l'augmentation globale de la température et participe également à l'acidification des océans [18].

3. Hydrocarbures imbrûlés (HC)

La combustion est un processus chimique qui met en œuvre des réactions radicalaires. Des produits se forment puis se transforment pour, en fin de réaction, obtenir du CO_2 et de l'eau si la réaction est complète. Dans le cas où la combustion est incomplète, des molécules hydrocarbonées se forment dans l'échappement diesel : ce sont les hydrocarbures imbrûlés (HC). Ils se forment principalement au voisinage des parois, là où la température est la plus basse, en général inférieure à 200°C [18].

En cas d'exposition importante, les HC sont la source d'irritations des muqueuses et de la peau. Une exposition chronique peut aussi engendrer des dégénérescences cérébrales et des cancers [26].

4. Particules

Les particules se forment dans la chambre de combustion du moteur à température élevée (supérieure à 1230°C) là où l'oxygène est en défaut [18]. En effet, malgré l'injection haute pression du carburant dans les cylindres, le mélange air / carburant n'est pas parfait et la combustion est incomplète. Les chaînes hydrocarbonées qui n'ont pas été complètement oxydées constituent la base de la formation des particules [18].
Les particules d'échappement diesel sont dangereuses puisque des espèces toxiques peuvent s'adsorber à leur surface, comme par exemple les HAP qui sont cancérigènes [18]. En plus de cela, les particules les plus fines sont capables de pénétrer dans les alvéoles pulmonaires puis dans le système sanguin et le système lymphatique [27, 28]. Ces suies provoquent des difficultés respiratoires et des effets sur la reproduction et le système cardio-vasculaire sont suspectés [29].

B. Techniques de traitement

L'étude a pour but d'étudier la capture des NOx et du CO présents dans les gaz d'échappement des moteurs diesel. Les techniques de traitement actuelles de ces composés, utilisées principalement au sein des véhicules légers équipés de moteur diesel, sont détaillées ci-après. Le procédé utilisé pour cette étude est ensuite expliqué.

I. Principales techniques de traitement actuelles

1. Réduction catalytique sélective (SCR)

Le système de réduction catalytique sélective (Selective Catalytic Reduction – SCR) permet de réduire les émissions de NOx des gaz d'échappement diesel en injectant une solution aqueuse à 32,5 % d'urée ($CO(NH_2)_2$) en amont du catalyseur SCR (figure 1.1). L'hydrolyse de l'urée permet la formation d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2). L'ammoniac réagit ensuite avec les oxydes d'azote afin de produire du diazote et de l'eau. Le catalyseur SCR, composé d'oxyde de vanadium (V_2O_5) et d'oxyde de tungstène (WO_3), atteint une efficacité d'environ 90 % lorsque les gaz d'échappement sont compris entre 200 et 500°C, soit la température de fonctionnement du catalyseur. La réaction de NO_2 avec NH_3 étant plus rapide que celle entre NO et NH_3, un catalyseur d'oxydation est placé en amont du réacteur catalytique afin de convertir le NO en NO_2 et donc d'accroître la réduction des NOx. Pour tendre vers une transformation complète des NOx, NH_3, obtenu à partir d'urée, est utilisé en excès. Cet excès est traité par un catalyseur « clean up », situé

en aval du système SCR [30]. En Europe, la solution d'urée est de plus en plus commercialisée dans les stations-service sous le nom d'AdBlue.

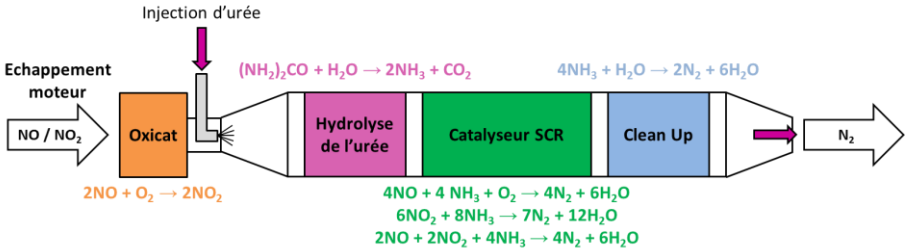


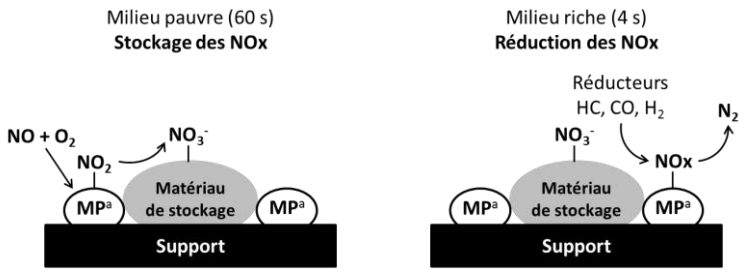
Figure 1.1 : Fonctionnement du système SCR [30]

2. Stockage et réduction des NOx (NSR)

Le procédé de stockage et réduction des NOx (NOx Storage-Reduction – NSR), également appelé « piège à NOx », se déroule en deux étapes qui s'alternent [23, 30]:

- <u>phase pauvre en HC (riche en oxygène) :</u> D'une durée d'environ soixante secondes, cette phase correspond au fonctionnement normal du moteur. Après oxydation de NO en NO_2 à l'aide d'un métal précieux, comme par exemple du platine (Pt), le NO_2 est stocké sous forme de nitrates (NO_3^-) sur un adsorbant. NO_2 étant une molécule acide, ce matériau de stockage doit posséder des propriétés basiques. Par exemple, la présence de baryum (Ba) au sein de l'adsorbant lui confère ces propriétés.
- <u>phase riche en HC (riche en réducteur) :</u> Lors de cette phase de quelques secondes, une injection plus importante de carburant est réalisée dans la chambre de combustion ou dans la ligne d'échappement, ce qui mène à une augmentation du taux de réducteurs dans l'échappement. Pendant cette étape, NO_3^- est désorbé sous forme de NOx (NO et NO_2) qui sont ensuite réduits en N_2 par les agents réducteurs (HC, H_2 et CO). Cette réaction est catalysée par les métaux précieux comme le rhodium (Rh) et le palladium (Pd).

Le système NSR est efficace pour des températures supérieures à 250°C et permet de convertir 90 % des NOx lorsqu'il est neuf [31].



[a] Métal précieux

Figure 1.2 : Schématisation du système NSR [32]

3. Recirculation sélective des NOx (SNR)

La technique de recirculation sélective des NOx (Selective NOx Recirculation – SNR) utilise deux adsorbants en parallèle fonctionnant alternativement en mode adsorption et désorption à température élevée. Une vanne placée en amont du système oriente les gaz d'échappement vers l'une ou l'autre ligne. En aval, les NOx désorbés sont renvoyés vers le moteur. Plus la concentration des NOx dans le moteur est importante, plus la décomposition thermique des NOx est favorisée. L'adsorption des NOx sur l'adsorbant est améliorée en utilisant un catalyseur contenant des oxydes d'aluminium (Al), de cérium (Ce) et de zirconium (Zr) couplés à des métaux nobles comme Pt et/ou Rh qui est efficace à haute température [33, 34].

4. Recirculation des gaz d'échappement (EGR)

La recirculation des gaz d'échappement (Exhaust Gas Recirculation – EGR) dans la chambre de combustion permet de diminuer les émissions de NOx. Les gaz d'échappement, appauvris en O_2, sont mélangés à l'air frais afin de réduire la concentration en O_2 dans la chambre de combustion. Cela diminue la température à l'intérieur de la chambre et a pour effet une réduction des NOx formés [23, 30]. L'inconvénient de cette technique est l'augmentation des particules produites due à la diminution de la température ce qui entraîne un encrassement de la vanne EGR [35].

5. Catalyseur d'oxydation diesel (DOC)

Le catalyseur d'oxydation diesel (Diesel Oxidation Catalyst – DOC) a pour but de réduire les émissions de CO et HC. Le catalyseur permet d'augmenter la cinétique de réaction entre O_2 et les polluants selon les réactions suivantes [24]:

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \qquad \text{Réaction 1.1}$$

$$4\ C_xH_y + (4x + y)\ O_2 \rightarrow 4x\ CO_2 + 2y\ H_2O \qquad \text{Réaction 1.2}$$

Le support du catalyseur est un monolithe avec des canaux, le plus souvent en céramique. Le catalyseur est majoritairement composé de platine imprégné sur une sous-couche en alumine. Afin d'augmenter l'efficacité du procédé lors du démarrage à froid, des zéolithes sont utilisées pour stocker le CO et les HC. A haute température, les polluants sont désorbés puis oxydés par le catalyseur (Pt) [24].

II. Limites des techniques de traitement actuelles

Les techniques de traitement présentées ont prouvé leur efficacité mais elles possèdent tout de même certains inconvénients. Les procédés mettant en œuvre un catalyseur fonctionnent principalement pour des températures de l'ordre de 200°C ; ils sont donc beaucoup moins efficaces lors des cycles de démarrage à froid des véhicules. Un inconvénient majeur du système SCR est la formation de NH_3 suite à la décomposition de l'urée. L'ammoniac étant toxique pour l'Homme, il est nécessaire de contrôler le rapport NH_3/NOx afin d'éviter le relargage de NH_3 qui n'a pas réagi. La technique EGR n'utilise pas de catalyseur mais la diminution de la température dans la chambre de combustion implique une augmentation du nombre de particules émises.

Pour rappel, l'objet de cette étude est la diminution des NOx et du CO provenant des gaz d'échappement diesel des véhicules non routiers. La spécificité de ces véhicules est leur mode de fonctionnement : contrairement aux véhicules routiers, ils circulent de façon discontinue. De ce fait, leurs gaz d'échappement atteignent rarement la température requise pour le fonctionnement optimal d'un catalyseur. C'est pourquoi l'INRS a choisi d'étudier les potentialités de l'adsorption gaz-solide. En effet, ce procédé de traitement est efficace à faible température et il n'engendre pas systématiquement la formation de composés nocifs et toxiques pour l'Homme. Ce dernier point est important puisqu'il n'est pas envisageable de réussir le captage des NOx et du CO si, en parallèle, d'autres polluants sont générés dans l'atmosphère ambiante.

III. Procédé de traitement étudié

L'adsorption est un phénomène qui permet aux molécules d'un fluide, appelé l'adsorbat, de se fixer à la surface d'un solide, l'adsorbant.

Deux types d'adsorption sont possibles [24] :

- La physisorption, qui s'opère grâce aux forces de Van der Waals ou aux forces électrostatiques impliquant des liaisons faibles. L'énergie d'interaction est donc minime (jusqu'à 50 $kJ.mol^{-1}$) ce qui a pour avantage de rendre le phénomène réversible.
- La chimisorption, qui se produit grâce à des interactions covalentes au cours desquelles les liaisons formées sont fortes. Les énergies d'interaction sont élevées (de 40 à 400 $kJ.mol^{-1}$) ce qui induit une désorption difficile voire impossible.

Un adsorbant est un matériau poreux possédant une surface spécifique supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$ grâce à la grande présence de pores dans lesquels les adsorbats peuvent se fixer. Les pores sont des cavités ou des canaux dont la profondeur est supérieure à la largeur [36].

La figure 1.3 illustre un grain poreux et les différents types de pores dont il peut être composé : irrégularités à la surface du grain (a), pores ouverts (b, c, d et e) et pores fermés inaccessibles aux fluides (f). Parmi les pores ouverts, les pores borgnes ne sont ouverts qu'à une seule extrémité (b et e), à la différence des pores en intercommunication (c et d) [36].

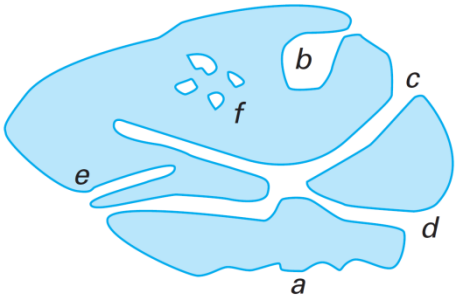


Figure 1.3 : Schéma d'un grain poreux [36]

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les matériaux adsorbants selon trois types [37] :

- les microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm,
- les mésoporeux, avec des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm,
- les macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La quantité de matière qui peut être adsorbée par un adsorbant dépend de la nature et de la structure de ce dernier, de la température et de la pression partielle de l'espèce en phase gazeuse. A température constante, la quantité maximale adsorbée ne dépend que de la pression d'équilibre de l'adsorbat à la température considérée. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{n_{adsorbée}}{m_{adsorbant}} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T,gaz,adsorbant} \qquad \text{Équation 1.1 [24]}$$

avec $n_{adsorbée}$ la quantité maximale de gaz adsorbée, $m_{adsorbant}$ la masse de l'adsorbant, $\frac{P}{P_0}$ la pression partielle du gaz et T la température.

L'équation 1.1 représente l'isotherme d'adsorption. L'allure de cette isotherme diffère suivant le couple adsorbat-adsorbant considéré.
La figure 1.4 présente les différents types d'isothermes d'adsorption, classés par l'IUPAC [38].

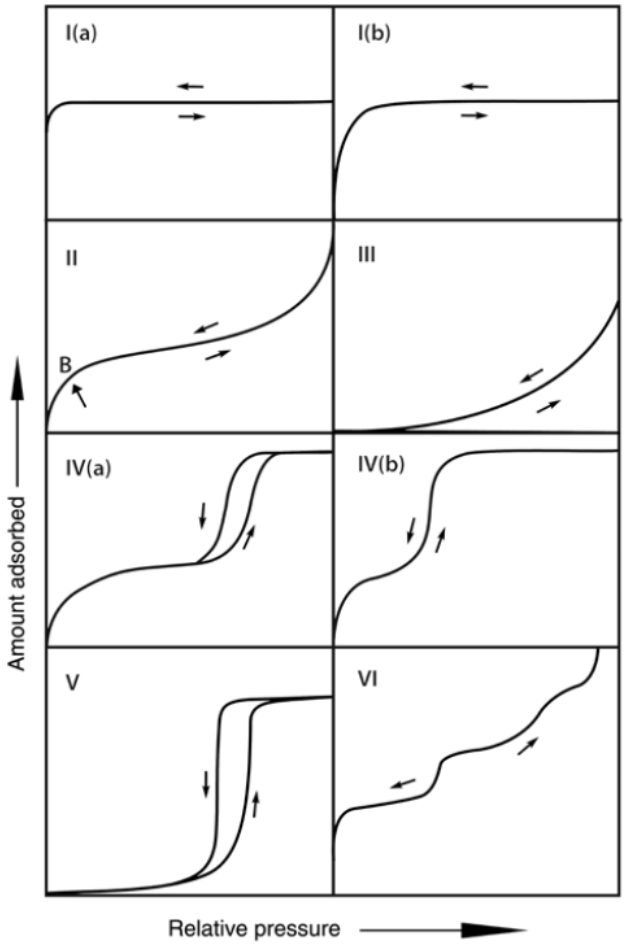


Figure 1.4 : Classification des isothermes d'adsorption

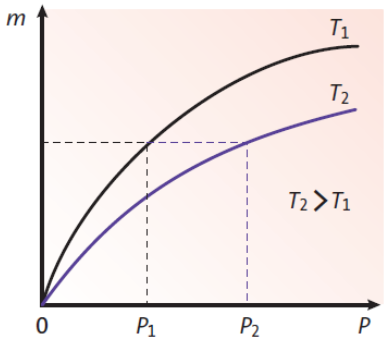
ordonnées : $\frac{n_{adsorbée}}{m_{adsorbant}}$; abscisses : $\frac{P}{P_0}$ [38]

Le type I correspond à un matériau microporeux possédant une petite surface externe. La surface externe d'un matériau poreux ne prend pas en compte l'aire latérale des pores [36]. Les isothermes de ce type sont réversibles ; il n'y a donc pas d'hystérèse. Autrement dit, l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par le matériau en fonction de la pression partielle est identique lors des phases d'adsorption et de désorption. La capacité d'adsorption limite dépend du volume microporeux accessible. Le saut d'adsorption atteint dès les plus faibles valeurs de P/P_0 est dû aux fortes interactions adsorbant-adsorbat dans les micropores. Les isothermes de type I(a) sont observées pour des matériaux ayant des micropores de largeur inférieure à 1 nm tandis que les isothermes de type I(b) caractérisent les matériaux ayant des micropores de largeur comprise entre 1 et 2 nm et éventuellement d'étroits mésopores compris entre 2 et 2,5 nm.

Les isothermes réversibles de type II décrivent les matériaux non poreux ou les adsorbants constitués de macropores (pores supérieurs à 50 nm) dans lesquels la couche adsorbée s'épaissit régulièrement. Le point B indique le commencement de la partie linéaire, qui correspond au recouvrement complet de la monocouche et au début du remplissage en multicouche. Des interactions adsorbat-adsorbat sont donc présentes. L'épaisseur de la multicouche croit sans limite au voisinage de $P/P_0 = 1$.

Le type III caractérise les matériaux sensiblement proches à ceux du type II mais les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont plus faibles. Contrairement à une isotherme de type II, il n'y a pas formation d'une monocouche clairement identifiable et la quantité adsorbée est finie à la pression de saturation, lorsque $P/P_0 = 1$.
Les isothermes de type IV traduisent un matériau mésoporeux avec un phénomène de condensation de l'adsorbat dans les mésopores. Ce type d'isotherme se caractérise par la présence d'un plateau final. Le type IV(a) montre une hystérèse, ce qui signifie que les pores dépassent une certaine épaisseur. Cette épaisseur dépend du couple adsorbant-adsorbat et de la température. Par exemple, l'adsorption de l'argon à 87 K dans des pores cylindriques conduit à une hystérèse uniquement lorsque les pores sont supérieurs à 4 nm [39]. Les adsorbants possédant de plus petits pores sont caractérisés par les isothermes de type IV(b).
Le type V est similaire au type III sauf que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont plus faibles et une hystérèse apparait.
Les isothermes de type VI sont réversibles et définissent un matériau dans lequel les couches adsorbées sont formées les unes après les autres sur une surface homogène non poreuse. La hauteur des marches représente la capacité d'adsorption de chacune des couches.

Au cours de l'adsorption, la température joue un rôle important dans la rétention des espèces gazeuses. En effet, la réaction d'adsorption est exothermique. Ainsi, les faibles températures favorisent les capacités d'adsorption d'un matériau (figure 1.5) [40].



P : pression partielle
m : masse adsorbée

Figure 1.5 : Schématisation d'isothermes d'adsorption à deux températures [40]

La composition d'un gaz a également une fonction importante dans la capacité d'adsorption d'un des constituants. En effet, lors d'un mélange, des phénomènes de compétition peuvent apparaitre entre les composés ; on parle alors d'adsorption compétitive. La sélectivité de l'adsorbant envers chacun des composés est par conséquent déterminante afin de capter la ou les molécule(s) souhaitée(s). Elle représente l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis des composés adsorbables [40].

A titre d'exemple, Pino *et al.* [41] ont étudié l'adsorption du mélange constitué de CO_2 et de CH_4 sur du charbon actif. Dans un premier temps, ils ont réalisé l'adsorption de CO_2 et CH_4 séparément, puis du mélange équimolaire CO_2 / CH_4 (figure 1.6). En corps purs, les capacités d'adsorption du charbon actif sont de 6,8 mol.kg^{-1} pour CO_2 et de 3,5 mol.kg^{-1} pour CH_4 à 30°C et 2 MPa. Le charbon actif a donc une nette affinité avec le CO_2 ce qui laisse supposer que son adsorption sera préférentielle vis-à-vis de CH_4 au sein du mélange CO_2 / CH_4. Les isothermes d'adsorption obtenues montrent que, comme prédit, CO_2 est mieux retenu que CH_4 lors de l'adsorption du mélange CO_2 / CH_4. Cependant, pour des pressions inférieures à 2 MPa, CO_2 est moins bien retenu sur le charbon lorsque CH_4 est présent dans le mélange gazeux. Il en est de même pour CH_4. Il y a donc une compétition entre les deux composés pour les sites d'adsorption du charbon actif.

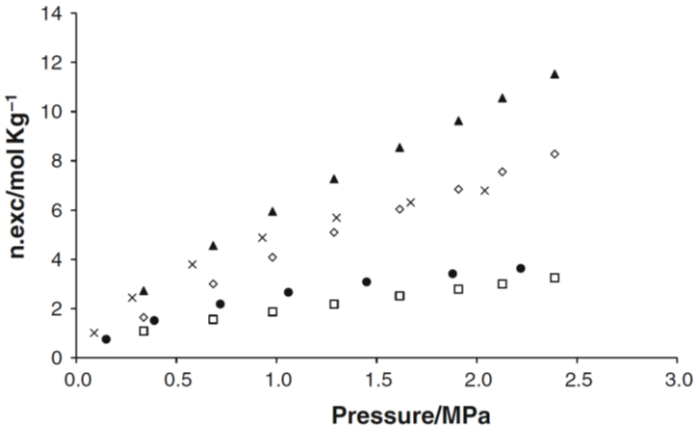


Figure 1.6 : Isothermes d'adsorption des corps purs CO_2 et CH_4 et du mélange équimolaire CO_2 / CH_4 à 30°C [41]

▲ mélange ; **x** CO_2 pur ; ◇ CO_2 mélange ; ● CH_4 pur ; □ CH_4 mélange

C. Adsorbants

Les principaux adsorbants commercialisés actuellement et leur capacité d'adsorption vis-à-vis des NOx et du CO sont présentés ci-après.

I. Charbons actifs

Les charbons actifs sont dotés d'une surface spécifique généralement supérieure à 1000 m^2.g^{-1}. Ce sont les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie. Ils sont obtenus par la pyrolyse de matériaux carbonés, suivi d'une oxydation afin de créer une structure microporeuse. Ce sont des matériaux amorphes, c'est-à-dire que leur structure poreuse n'est pas régulière [42]. Les charbons actifs sont hydrophobes mais peu résistants en présence d'oxydant. Ce sont aussi des matériaux apolaires donc ils adsorbent principalement des molécules apolaires ou faiblement polaires. La polarité décrit la répartition des charges positives et négatives dans une molécule. Ainsi, plus les charges sont réparties de façon asymétrique, plus une molécule est polaire et possède un moment dipolaire, noté

μ, élevé. A l'inverse, si les charges sont réparties de manière symétrique, la molécule est dite apolaire.

Rubel *et al.* [43] ont travaillé sur la capture des NOx provenant des gaz de combustion à l'aide de charbons actifs. Ils ont comparé l'adsorption séparée de NO et NO_2 en présence et en absence de CO_2, d'O_2 et/ou de H_2O dans le gaz vecteur He et ce, pour des températures allant de 25 à 125°C. En présence d'O_2, l'adsorption de NO et NO_2 est similaire. Avec CO_2 et O_2, les capacités d'adsorption restent semblables ; la présence de CO_2 n'a donc pas d'influence sur l'adsorption des NOx. Sans O_2 dans le flux gazeux, l'adsorption de NO est dix fois moins importante que précédemment tandis que l'absence d'O_2 dans la phase gaz ne modifie pas l'adsorption de NO_2. L'effet de la vapeur a également été observé sur un mélange composé de 0,6 % de NO, 5 % d'O_2 et 15 % de CO_2 dilués dans He en présence de 0,4 ou de 6 % d'H_2O. Lorsque le pourcentage de vapeur d'eau passe de 0,4 à 6 %, la quantité de NO adsorbée passe de 4,0 à 3,7 mol.kg^{-1}. Cela montre que H_2O n'interfère pas avec NO, ce qui confirme le caractère hydrophobe du matériau.

Tamon *et al.* [44] ont, eux, étudié l'adsorption à 50°C de 5 % de CO (dilués dans N_2) sur des charbons actifs imprégnés avec différents halogénures métalliques. Les résultats montrent que ce sont $PdCl_2$ et CuCl qui permettent la meilleure adsorption de CO, avec respectivement 0,64 et 0,025 mol.kg^{-1} de CO adsorbé. La désorption de CO du charbon imprégné de $PdCl_2$ reste cependant incomplète à 150°C. Le passage de la température d'adsorption de 50 à 150°C engendre une diminution des capacités d'adsorption de CO de 88 et 86 % avec $PdCl_2$ et CuCl respectivement.

Plus récemment, Ma *et al.* [45] ont étudié l'adsorption du CO sur des charbons actifs imprégnés de Cu. Pour cela, ils ont comparé la capacité d'adsorption d'un charbon actif « vierge » avec des charbons actifs préparés à partir de différentes espèces contenant du Cu. Les charbons obtenus à partir de $CuCl_2$ et de $Cu(HCOO)_2$ pour l'un, et à partir de CuCl pour l'autre, sont ceux qui adsorbent la plus grande quantité de CO (2,29 mol.kg^{-1}). Ceci est expliqué par la formation d'un complexe entre CO et CuCl et du nombre de sites Cu (I) disponibles à la surface des adsorbants. A titre de comparaison, la capacité d'adsorption de CO du charbon actif « vierge » est égale à 0,20 mol.kg^{-1}. L'adsorption des corps purs CO, CO_2, CH_4 et N_2 a ensuite été réalisée à 25°C sur le charbon actif imprégné de $CuCl_2$ et de $Cu(HCOO)_2$. Les isothermes obtenues montrent que CO possède la plus grande affinité avec le charbon actif vis-à-vis des autres composés. Ce résultat offre de bonnes perspectives concernant la séparation du CO d'un mélange gazeux contenant CO_2, CH_4 et N_2. La chaleur d'adsorption moyenne de CO sur le charbon actif contenant Cu (I) est égale à 25 kJ.mol^{-1}, ce qui indique que l'adsorption est de type physique puisque la chaleur d'adsorption est inférieure à 50 kJ.mol^{-1} [24]. Ceci est confirmé par la très bonne réversibilité du phénomène d'adsorption-désorption du CO. Cependant, lorsque le charbon actif, imprégné de Cu, est en contact avec de l'air pendant plusieurs heures à température ambiante, la capacité d'adsorption du charbon envers CO diminue de près de 65 %. Ceci est dû à la faible oxydation de surface de Cu (I) en Cu (II) qui n'a pas d'affinité avec CO. Il est cependant possible de retrouver les capacités initiales du charbon par réduction de Cu (II) en Cu (I) en l'exposant au flux gazeux CO / N_2 pendant trois heures à 20°C.

II. Metal Organic Frameworks (MOF)

Les MOF sont des systèmes hybrides organiques-inorganiques possédant une structure régulière et ordonnée. Ce sont des matériaux poreux cristallins composés de cations métalliques inorganiques et de ligands organiques (figure 1.7) [18]. Les MOF ont été synthétisés pour la première fois par l'équipe de Yaghi en 1999 [46]. Leurs pores sont compris entre 5 et 8 Å en moyenne avec des supercages d'environ 30 Å [18].

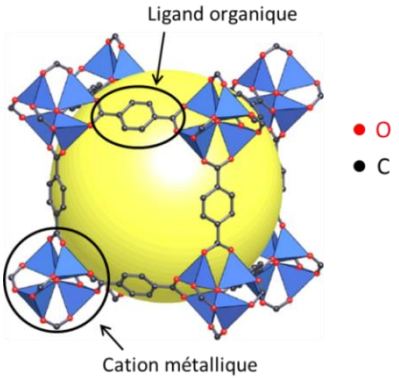


Figure 1.7 : Représentation du MOF-5 – la sphère jaune symbolise la plus large sphère pouvant occuper les pores [47]

Ces matériaux supportent des températures élevées (jusqu'à 330°C) mais leurs capacités d'adsorption semblent être réduites en présence d'eau dans le milieu [48].

Jiang *et al.* [49] ont étudié l'adsorption de NO sur Mn-MOF-74 et Co-MOF-74 en utilisant la méthode de modélisation moléculaire Density Functional Theory (DFT). L'objectif a été d'examiner la réduction catalytique des NOx à faible température. Les énergies d'adsorption calculées sont égales à 83,4 et 57,8 $kJ.mol^{-1}$ pour Mn-MOF-74 et Co-MOF-74, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les expériences de McKinlay *et al.* [50] qui ont observé une adsorption de NO égale à 7 $mol.kg^{-1}$ à 25°C et 107 kPa. Jiang *et al.* [49] ont également étudié l'effet de H_2O sur l'adsorption de NO. Sur Mn-MOF-74, la présence de 5 % de H_2O à 220°C réduit de près de 45 % la conversion de NO. Cela peut être dû à la dissociation des molécules d'eau lorsque la température excède 150°C. Sur Co-MOF-74, la présence de 5 % de H_2O diminue d'environ 42 % la conversion de NO.

En 2008, Karra et Walton [51] sont les premiers à étudier l'adsorption sélective du CO sur les MOFs et ce, en utilisant la simulation Monte Carlo Grand Canonique (Grand Canonical Monte Carlo – GCMC). Pour cela, ils se sont basés sur les travaux de Wang *et al.* [52] qui ont montré que CO s'adsorbait autant que CH_4 sur le Cu-BTC ($Cu_3(H_2O)_3$(1,3,5 tri carboxyles de benzène)$_2$). Pour des simulations réalisées à 22°C, l'adsorption de CO sur Cu-BTC est d'environ 0,9 $mol.kg^{-1}$ à 100 kPa, ce qui coïncide avec les points expérimentaux de Wang *et al.* [52]. La chaleur d'adsorption calculée correspondante est d'environ 17 $kJ.mol^{-1}$. L'adsorption de CO en présence de N_2 a également été étudiée. Quelle que soit la concentration de CO dans N_2 (5, 50 et 95 %), Cu-BTC adsorbe préférentiellement CO, ce qui correspond aux résultats obtenus pour les corps purs.

III. Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins microporeux. Le nom de « zéolithe » a été donné par le suédois Cronstedt en 1756, après avoir découvert un nouveau minerai qui semblait bouillir lorsqu'il était chauffé. « Zéolithe » vient donc du grec « zeo » qui signifie « bouillir » et de « lithos » qui signifie « pierre ». Ce nouveau minerai est appelé « stilbite » et est la première zéolithe connue. Par la suite, d'autres zéolithes ont été découvertes. Certaines se trouvent à l'état naturel alors que d'autres sont synthétisées [53].

Actuellement, il existe environ 230 types de zéolithes possédant chacune des propriétés d'adsorption différentes. L'International Zeolite Association (IZA) référence ces types par un code composé de trois lettres capitales [54]. Toutes les zéolithes sont constituées d'un enchainement de tétraèdres TO_4, où T représente un atome d'aluminium Al^{IV} ou de silicium Si^{III}. Les tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- sont liés entre eux par des atomes d'oxygène. Leur assemblage peut se produire de plusieurs manières, d'où le grand nombre de types de zéolithes différents. La structure étant déterminée par un réseau cristallin, celle-ci est uniforme, régulière et ordonnée. La charge négative due à l'atome d'aluminium doit être compensée par l'ajout d'un cation M^{m+}. Suivant sa nature, les propriétés d'adsorption diffèrent d'une zéolithe à l'autre. En effet, les cations dit compensateur de charge obstruent partiellement les micropores et ont des interactions différentes suivant leur nature et celle de l'adsorbat. Il est ainsi possible d'améliorer la sélectivité d'une zéolithe vis-à-vis d'un constituant en modifiant le cation dont elle est composée. Le rapport Si/Al a également un rôle important dans la sélectivité d'une zéolithe puisqu'il traduit l'acidité du matériau. Il peut varier entre 1 et l'infini (l'infini représentant une zéolithe entièrement silicique) [24]. Une zéolithe pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe alors qu'une zéolithe riche en aluminium est plutôt hydrophile [57].

La formule chimique d'une maille de zéolithe est : $M_{x/m}{}^{m+}\left[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y\right],\ wH_2O$ [58].

Grâce à leur grande surface spécifique, de l'ordre de 800 $m^2.g^{-1}$, leur structure cristalline et à leur stabilité thermique et mécanique, les zéolithes peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. Elles se distinguent notamment dans trois domaines [24] :

- <u>l'échange de cation :</u> Le cation compensateur de charge initialement présent dans une zéolithe peut être échangé par un cation à extraire du milieu à traiter. Ainsi, les zéolithes peuvent par exemple être utilisées pour capter les éléments radioactifs d'un effluent (rétention du césium Cs^+ ou du strontium Sr^{2+} [59]), pour traiter les eaux usées (élimination des ions ammonium NH_4^+) ou en tant qu'adoucisseur d'eau (remplacement des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} de la solution par les ions Na^+ initialement présents dans la zéolithe [60]). Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange de cations est importante.

- l'adsorption sélective : Les propriétés d'adsorption sont utilisées afin de déshydrater ou purifier un gaz ou un liquide. En fonction des zéolithes et de la nature du cation compensateur de charge, la taille des pores est différente. Ceci implique une certaine sélectivité quant à la rétention des molécules de gaz.

- la catalyse : Le rôle de la catalyse est d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique par l'intermédiaire d'un composé appelé catalyseur. Les zéolithes peuvent jouer ce rôle grâce à la présence de sites acides dans la charpente. La présence de métaux nobles (Pd, Pt, …) en tant que cation compensateur de charge permet d'augmenter le pouvoir catalytique. Les composés gazeux doivent tout de même s'adsorber dans les pores pour ensuite réagir avec le catalyseur. En fonction des besoins, la zéolithe peut être imprégnée d'un ou de plusieurs catalyseurs.

Plusieurs études font référence à l'adsorption des NOx et/ou du CO sur zéolithes.
En 1994, Adelman *et al.* [61] ont étudié l'adsorption de NO dans différentes conditions opératoires sur les zéolithes FAU Y et ZSM-5 possédant Na^+ (Na Y et Na ZSM-5) ou Cu^+ (Cu ZSM-5) comme cation compensateur de charge. NO s'adsorbe sur les zéolithes Na Y et Na ZSM-5 et cette adsorption est améliorée par la co-adsorption de NO_2. Ceci prouve que les deux composés ne sont pas en compétition pour les mêmes sites d'adsorption mais qu'il existe une interaction entre eux. En absence d'O_2 dans la phase gaz, Cu ZSM-5 adsorbe NO. Les résultats montrent aussi que la réaction entre NO et O_2 pour former NO_2 est provoquée par la zéolithe, même en absence de Cu.
Monticelli *et al.* [62] ont quant à eux réalisé l'adsorption des NOx sur les zéolithes FAU Y possédant Ba^{2+}, Cs^+ ou Na^+ comme cation compensateur. Afin de reproduire un mélange de gaz d'échappement, l'adsorption a été effectuée à 135°C en présence de 500 ppm de NO, 500 ppm de NO_2, 5 % de CO_2, 10 % d'O_2 et 5 % de H_2O avec He comme gaz vecteur. D'après les fronts de percée obtenus, la zéolithe Ba Y est celle qui adsorbe le mieux les NOx (0,97 $mol.kg^{-1}$), suivie de Cs Y (0,75 $mol.kg^{-1}$) puis de Na Y (0,41 $mol.kg^{-1}$). Plusieurs cycles d'adsorption et désorption montrent que les matériaux sont complètement désorbés lors de leur chauffe jusque 560°C avec une rampe de température égale à 4°C.min^{-1}.
Zhang *et al.* [63] ont étudié l'adsorption de NO sur les zéolithes MFI et MOR avec différents ratios Si/Al et Ag^+ comme cation. Plus le ratio est faible, plus l'adsorption de NO est élevée. La pré-adsorption de polluants tels que NO_2, O_2, CO_2, CO, SO_2 et H_2O entraîne une modification des capacités d'adsorption de Ag MOR. Ainsi, la pré-adsorption de NO_2, suivie d'une purge sous He, améliore les capacités d'adsorption de cette zéolithe vis-à-vis de NO. A l'inverse, la pré-adsorption d'O_2 ou CO_2 diminue légèrement les capacités tandis que la pré-adsorption de CO, SO_2 ou H_2O les diminue drastiquement ce qui inhibe l'adsorption de NO.
En 1973, Huang [64] a étudié l'adsorption de CO sur la zéolithe FAU Y contenant Cu^+ comme cation compensateur de charge. A 97°C et 13,3 kPa, environ 1 $mol.kg^{-1}$ de CO est adsorbé sur la zéolithe. La

chaleur d'adsorption qui en résulte est égale à 62 kJ.mol^{-1} ce qui montre que CO est très difficilement désorbable.

L'étude de Dutta et Patil [65] rapporte que les zéolithes MOR sont les plus utilisées dans l'adsorption de CO, bien que celles de type ZSM, 5A et 10X aient également de bonnes capacités d'adsorption envers CO.

Davidová *et al.* [66] ont étudié l'adsorption de CO sur les zéolithes MFI et FER possédant Cu^+ comme cation compensateur de charge. Ils ont observé que les molécules de CO interagissaient très fortement avec les sites Cu^+ des deux types de zéolithes.

Sethia *et al.* [67] ont, eux, réalisé l'adsorption de CO et N_2 sur la zéolithe ZSM-5 possédant Na^+ comme cation avec différents ratio Si/Al allant de 25 à 900. Les isothermes d'adsorption de CO et N_2 réalisées en corps pur à 15 et 30°C montrent que CO est mieux adsorbé par la zéolithe que N_2, et ce, quelle que soit la température. Lorsque le rapport Si/Al augmente, la capacité d'adsorption des deux composés diminue. A 30°C et 101,3 kPa, lorsque le ratio Si/Al est augmenté de 25 à 900, la capacité d'adsorption diminue respectivement de 73 % et 63 % pour CO et N_2. Cette évolution est confirmée par la détermination des chaleurs d'adsorption qui diminuent lorsque le ratio Si/Al augmente. Pour illustrer, la chaleur d'adsorption passe de 33 à 23 kJ.mol^{-1} lorsque le ratio Si/Al augmente de 25 à 900. La chaleur d'adsorption de CO est plus élevée que celle de N_2, avec une différence de 5 kJ.mol^{-1} en moyenne, ce qui peut être dû à une plus forte interaction de CO avec les cations Na^+. Avec un ratio Si/Al élevé, le nombre de cation étant plus faible, l'interaction entre CO et Na^+ décroît ce qui engendre la diminution de la sélectivité de CO par rapport à N_2. La zéolithe ZSM-5 à faible ratio Si/Al semble donc un très bon adsorbant pour capter CO. Elle est d'autant plus intéressante que CO peut être désorbé grâce à un flux de N_2 à contre-courant.

Plus généralement, Ackley *et al.* [68] se sont intéressés à l'utilisation de zéolithes naturelles pour diverses applications de séparation des gaz par adsorption. Le traitement des gaz d'échappement contenant principalement des NOx, CO_2 et SOx serait ainsi possible avec les zéolithes CLI et MOR. En effet, par rapport aux autres zéolithes naturelles, elles possèdent une bonne stabilité thermique et sont résistantes aux acides.

IV.Autres adsorbants

D'autres matériaux sont également utilisés en adsorption mais ils sont peu employés pour capturer les NOx et le CO :

- Alumines activées :

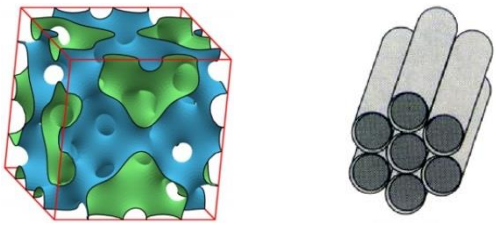
Les alumines activées sont composées de groupements Al-OH. C'est un matériau amorphe, hydrophile et moyennement polaire [42]. Sa surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m².g^{-1} [69].

- Gels de silice :

Les gels de silice, de formule SiO_2, yH_2O, sont obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide [70]. C'est un matériau amorphe et polaire grâce à la présence de groupements hydroxyles [74, 75]. Deux familles se distinguent : les gels de silice macroporeux, dont la surface spécifique varie entre 300 et 400 $m^2.g^{-1}$, et les gels microporeux, qui possèdent une surface spécifique comprise entre 600 et 800 $m^2.g^{-1}$ [69].

- Mésoporeux organisés :

Les matériaux mésoporeux organisés possèdent généralement une charpente en silice qui délimite des canaux réguliers bien ordonnés ce qui en fait un matériau amorphe [18]. Leur surface spécifique est de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ et ce sont des matériaux polaires et légèrement hydrophiles [18]. Deux grandes familles se distinguent : MCM (Mobil Composition of Matter), dont les pores sont compris entre 2 et 4,6 nm et SBA (Santa Barbara Amorphous type material), qui ont des pores variant de 4,6 à 30 nm [76, 77].



(a) (b)

Figure 1.8 : Exemples de mésoporeux organisés : représentation schématique du SBA-1 (a) et du SBA-15 (b) [78, 79]

- Nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone sont formés à partir d'un enroulement de feuilles de graphène qui sont constituées d'hexagones réguliers composés uniquement d'atomes de carbone. L'enroulement du graphène peut se faire de trois façons différentes : armchair, zigzag ou chiral (figure 1.9).

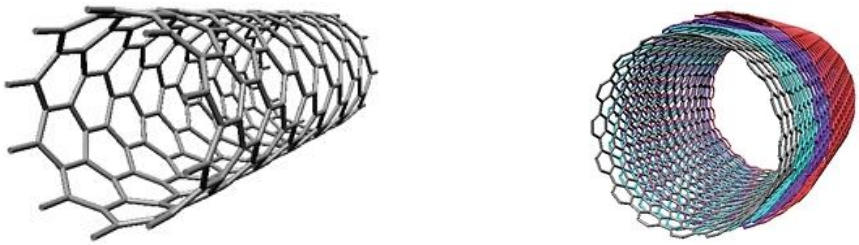


armchair zigzag chiral

Figure 1.9 : Représentation des trois formes de nanotubes [75]

Parmi ces trois configurations, deux catégories de nanotubes existent (figure 1.10) [76] :

- les nanotubes mono-paroi Single-Walled carbon NanoTube (SWNT), d'une surface spécifique proche de 1000 $m^2.g^{-1}$,
- les nanotubes multi-parois Multi-Walled carbon NanoTube (MWNT), dont la surface spécifique est généralement inférieure à 500 $m^2.g^{-1}$.



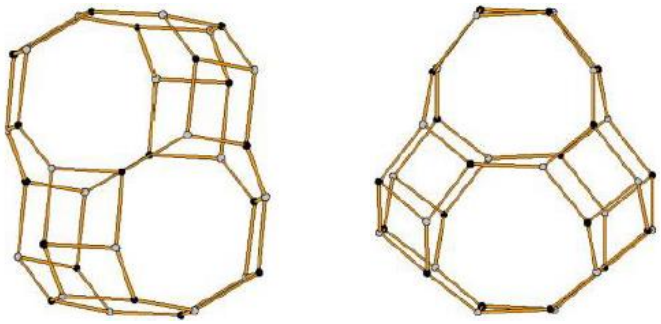
(a) (b)

Figure 1.10 : Nanotubes mono-paroi (a) et multi-parois (b) [77]

Les nanotubes de carbone sont des matériaux apolaires, hydrophobes et sont stables à haute température sous atmosphère inerte [82, 83].

- Silico-Alumino-Phosphates (SAPO) :

Les SAPO, de formule $(Si_x\ Al_y\ P_z)\ O_2$, ont été découvert dans les années 1980 [80]. Ils sont très hydrophiles donc la présence d'eau peut modifier leur résistance hydrothermale [81].



(a) (b)

Figure 1.11 : Exemples de silico-alumino-phosphates : représentation schématique de la SAPO-34 (a) et de la SAPO-18 (b) possédant une structure chabazite [82]

D. Adsorbats

Les gaz à capter sont NO, NO_2 et CO qui sont des molécules polaires. En plus de ces trois composés, l'eau (H_2O) et le dioxyde carbone (CO_2) sont deux molécules présentes en quantité importante dans les gaz d'échappement diesel des véhicules non routiers (7 à 10 % en volume). L'adsorbant choisi doit donc être suffisamment sélectif afin de capter les NOx et le CO en priorité. Les paramètres physiques relatifs à l'adsorption des molécules concernées par l'étude sont indiqués dans le tableau 1.4. Le diamètre cinétique permet d'évaluer l'encombrement de la molécule puisqu'il tient compte des mouvements moléculaires de l'espèce qui pénètre dans les pores [83]. Le moment dipolaire donne une indication concernant la polarité de la molécule.

Tableau 1.4 : Paramètres physiques des adsorbats étudiés [89, 90]

Adsorbat	**Diamètre cinétique (nm)**	**Moment dipolaire (D)**
NO	0,3492	0,159
NO_2	0,512	0,316
CO	0,3690	0,110
H_2O	0,2641	1,855
CO_2	0,33	0

Le diamètre cinétique de NO_2 est beaucoup plus important que celui des autres molécules. A priori, NO_2 est donc plus lent à pénétrer dans les pores du matériau adsorbant [85].
Le moment dipolaire de CO_2 est nul, ce qui indique que la molécule est apolaire. Elle s'adsorbe donc préférentiellement sur les matériaux apolaires, ce qui n'est pas le cas de l'eau qui est très polarisée.

E. Choix du matériau

La première étape est de choisir l'adsorbant susceptible de répondre au mieux aux besoins de l'étude, à savoir adsorber les NOx et le CO simultanément, en présence d'eau, de CO_2 et de dioxygène.

Le tableau 1.5 recense les caractéristiques physiques d'adsorption des principaux adsorbants mentionnés dans la partie C de ce chapitre.

Tableau 1.5 : Caractéristiques physiques des adsorbants [15, 55, 56, 73]

Adsorbant	Taille des pores (nm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Charbons actifs	1,0 – 4,0	400 – 2500
MOF	0,3 – 4,0	160 – 8000
Zéolithes	0,3 – 0,8	500 – 800
Alumines activées	1,0 – 6,0	200 – 400
Gels de silice	2,0 – 5,0	600 – 800
Mésoporeux organisés	2,0 – 15,0	≈ 1000
Nanotubes de carbone	≈ 3,0	500 – 1000
SAPO	0,38 – 6,0	200 – 600

Les charbons actifs, les MOF et les zéolithes sont les principaux matériaux sur lesquels l'adsorption des NOx et du CO a été étudiée. Les autres adsorbants ne seront pas retenus puisqu'ils sont peu employés dans l'adsorption de ces composés.

Compte-tenu du diamètre cinétique des molécules à adsorber (tableau 1.4), les trois adsorbants sélectionnés ont des tailles de pores suffisantes pour capter les polluants présents dans les gaz d'échappement (tableau 1.5). Suite aux études concernant l'adsorption de NOx et du CO présentées dans la partie C de ce chapitre, les avantages et inconvénients de ces trois matériaux sont listés ci-dessous.

L'étude de Rubel *et al.* [43] montre que la présence de 6 % de vapeur d'eau dans le flux gazeux ne modifie pas les capacités d'adsorption des charbons actifs utilisés vis-à-vis de NO, contrairement à la présence d'O_2. Les charbons imprégnés de Cu (I) semblent particulièrement efficaces pour piéger CO [45] par physisorption. Cependant, la présence d'O_2 diminue les capacités d'adsorption de ce charbon ce qui est un inconvénient pour l'application souhaitée puisque les gaz d'échappement sont composés de 3 à 17 % d'O_2 [16].

Concernant les MOFs, l'étude de Jiang *et al.* [49] montre que NO et NO_2 s'adsorbe bien sur les MOFs-74 imprégnés de Mn ou Co. Par contre, les chaleurs d'adsorption calculées indiquent une désorption difficile des NOx et la présence de 5 % de H_2O diminue fortement les capacités d'adsorption. Cu-BTC, quant à lui, est un bon candidat pour l'adsorption réversible du CO en présence de N_2 [51]. Actuellement, les MOFs ne sont pas commercialisés en quantité industrielle. De plus, leur prix est élevé comparé aux zéolithes et aux charbons actifs. Par exemple, un MOF coûte aux alentours de 200 €.kg^{-1} alors que le prix d'une zéolithe est d'environ 5 €.kg^{-1}.

Enfin, l'adsorption des NOx et du CO sur zéolithes a également été étudiée. Adelman *et al.* [61] ont observé une adsorption significative de NO sur les zéolithes Na Y et Na ZSM-5, qui est améliorée par la présence de NO_2. Monticelli *et al.* [62] ont réalisé l'adsorption de NO et NO_2 sur Ba Y, Cs Y et Na Y en présence de CO_2, d'O_2 et de H_2O dans le mélange gazeux. Ils ont montré que les différents

composés pouvaient réagir avec la zéolithe mais que le phénomène était réversible. Zhang *et al.* [63] ont observé que l'adsorption de NO sur les zéolithes Ag MFI et Ag MOR était favorisée par un faible rapport Si/Al et la pré-adsorption de NO_2. A l'inverse, les capacités d'adsorption sont diminuées par la pré-adsorption d'O_2, CO_2, CO, SO_2 et H_2O. Pour l'adsorption de CO, Huang [64] et Davidová *et al.* [66] ont montré que son adsorption sur la zéolithe Cu Y était satisfaisante mais que sa désorption était difficile. Pour Sethia *et al.* [67], CO semble avoir de bonnes interactions avec le cation Na^+. Son adsorption sur la zéolithe Na ZSM-5 est favorisée par un faible rapport Si/Al. La chaleur d'adsorption étant de l'ordre de 30 $kJ.mol^{-1}$, il est aussi possible de désorber facilement CO de cette zéolithe. Dutta et Patil [65] confirment la bonne adsorption de CO sur la zéolithe ZSM, en plus de la zéolithe MOR qui est également utilisée pour capter les NOx puisque qu'elle possède une bonne stabilité thermique et est résistante aux acides [68]. Enfin, le CO_2 étant une molécule apolaire, il s'adsorbe peu sur les zéolithes.

Pour cette étude, le choix du matériau se porte sur un adsorbant capable de capter à la fois les NOx et le CO en présence d'O_2 avec une réversibilité du phénomène d'adsorption. C'est pourquoi les zéolithes semblent être le matériau adsorbant qui peut répondre au mieux aux besoins de l'étude. Parmi les différentes familles de zéolithes, trois semblent particulièrement intéressantes au vu de l'application souhaitée [61–63, 65, 67, 68]. Il s'agit des zéolithes de type faujasite (FAU), Modernite Framework Inverted (MFI) et mordenite (MOR) qui sont décrits ci-après. L'idéal serait que ces adsorbants soient également efficaces à température élevée (aux alentours de 120°C qui est la température de sortie moyenne des gaz d'échappement diesel des véhicules non routiers – expériences réalisées par le laboratoire AFHB de Nidau, Suisse) et en présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux.

I. FAU

La faujasite FAU est un alumino-silicate nanoporeux à maille cubique [53] possédant de larges pores [87]. La faujasite est assez rare à l'état naturel mais il est possible de la synthétiser. Il en existe deux types [53] :

- FAU X, dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5,
- FAU Y, dont le rapport Si/Al est supérieur à 1,5.

La formule générale des zéolithes de la famille des FAU est : $M_{x/m}{}^{m+}\ Al_x\ Si_{192-x}\ O_{384},\ yH_2O$ [56], M étant le cation compensateur.

La faujasite est composée de prismes hexagonaux et de cages sodalites (appelées aussi cages β) qui forment une supercage (cage α) (figure 1.12) dont le diamètre intérieur est de 11 Å environ ; de nombreuses molécules peuvent donc y pénétrer [53].

La connexion entre ces parties s'effectue grâce à différentes fenêtres [53] :

- les fenêtres hexagonales (6X), composées de 6 atomes et de 6 oxygènes qui font la jonction entre les prismes hexagonaux et les cages sodalites et/ou les cages sodalites avec les supercages,
- les fenêtres tétragonales (4X), constituées de 4 atomes et de 4 oxygènes qui lient les prismes hexagonaux et/ou les cages sodalites avec les supergages,
- les fenêtres dodécagonales (12X), qui permettent la séparation des supercages entre elles.

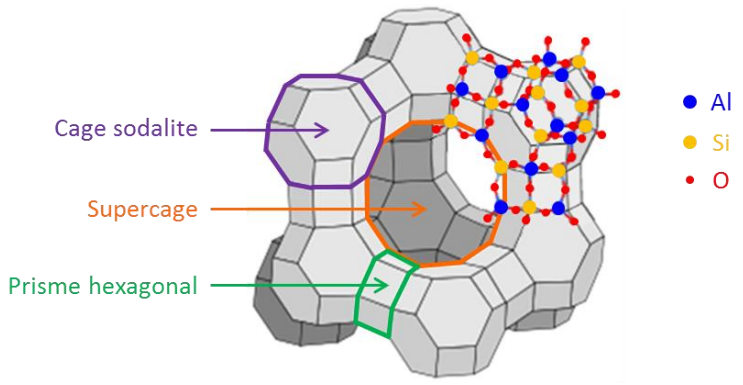


Figure 1.12 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe FAU [88]

II. MFI

Les zéolithes MFI sont des zéolithes synthétiques. Cette famille compte deux types de zéolithes [56] :

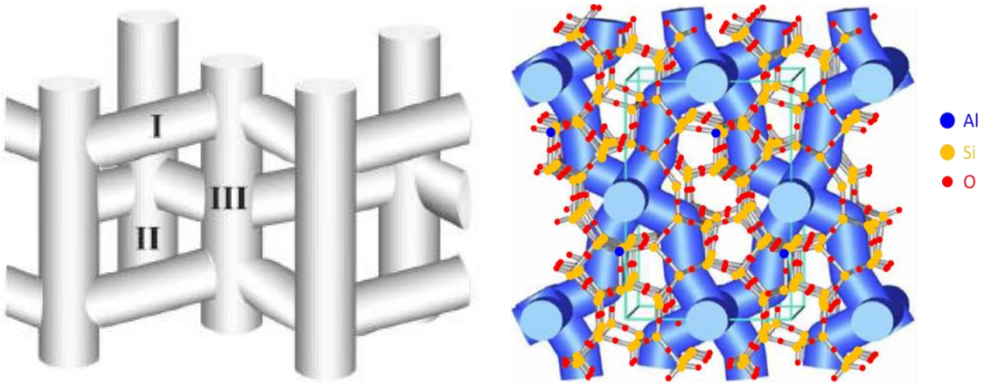
- Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5), qui contient des atomes d'aluminium, a été créée par Argauer et Landolt en 1972 [89],
- silicalite-1, qui est purement silicée (le rapport Si/Al est supérieur à 100).

La formule générale des zéolithes de la famille des MFI est : $M_{x/m}{}^{m+}\ Si_{96-x}\ Al_x\ O_{192}$ [56].

La MFI est constituée de deux types de canaux interconnectés (figure 1.13) [90] :

- canaux droits elliptiques de diamètres égaux à 5,3 et 5,6 Å,
- canaux sinusoïdaux de diamètres égaux à 5,2 et 5,5 Å.

L'intersection entre ces deux types de canaux donne une cavité quasi sphérique de 8 à 9 Å de diamètre. Ces cavités sont au nombre de quatre par maille [24].



(a) (b)

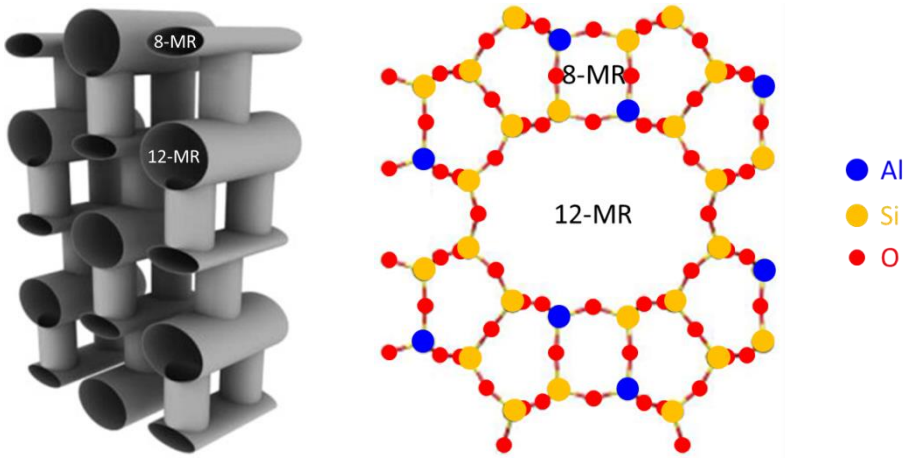
Figure 1.13 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe MFI : vue de profil (a) – I : canal sinusoïdal ; II : canal droit ; III : intersection – et vue de dessus (b) [61, 97, 98]

III. MOR

La mordenite MOR est une zéolithe à larges pores [87] qui a été découverte à l'état naturel en 1961 par Meier [93]. Elle fait partie du groupe de zéolithes possédant des anneaux à cinq éléments avec un tétraèdre connecté [94]. La formule générale des zéolithes de la famille des MOR est : $Mx_{/m}{}^{m+}\ Si_{48-x}\ Al_x\ O_{96}$ [56].

La mordenite se compose de deux types de canaux parallèles connectés entre eux par des canaux perpendiculaires (figure 1.14) [90] :

- 12-MR (12 membered rings), de diamètres égaux à 7,0 et 6,5 Å, composé de 12 atomes
- 8-MR (8 membered rings), de diamètres égaux à 5,7 et 2,6 Å, composé de 8 atomes.



(a) (b)

Figure 1.14 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe MOR (a) et répartition des atomes (b) [61, 100, 101]

F. Zéolithes utilisées

Dans le cadre de la thèse, l'étude de l'adsorption des NOx et du CO a été réalisée sur une zéolithe MFI, une zéolithe MOR et cinq zéolithes FAU Y avec des cations compensateurs de charge et des rapports Si/Al différents. Ce choix permet de montrer l'influence de la structure de la zéolithe, de la nature du cation et du rapport Si/Al sur les capacités d'adsorption de chacune des zéolithes. Les sept zéolithes sélectionnées proviennent de la société Zeolyst. Les caractéristiques de ces zéolithes sont répertoriées dans le tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Propriétés des zéolithes utilisées [97]

Type	**Référence fournisseur**	**Rapport Si/Al**	**Cation compensateur**	**Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**	**Nom utilisé**
MFI ZSM-5	CBV 3024E	15	NH_4^+	405	NH_4 MFI 15
MOR	CBV 21A	10	NH_4^+	500	NH_4 MOR 10
FAU Y	CBV 100	2,55	Na^+	900	Na Y 2,55
	CBV 300	2,55	NH_4^+	925	NH_4 Y 2,55
	CBV 400	2,55	H^+	730	H Y 2,55
	CBV 720	15	H^+	780	H Y 15
	CBV 780	40	H^+	780	H Y 40

Chapitre 2
Matériel et méthodes

Ce chapitre présente, dans un premier temps, les différentes techniques analytiques ayant servies à la caractérisation des zéolithes sélectionnées. Ainsi, la manométrie d'adsorption, la pycnométrie à hélium, la granulométrie et la microscopie électronique à balayage avec leurs paramètres opératoires seront détaillés. Dans un second temps, les expériences d'adsorption en dynamique seront expliquées avec la préparation des échantillons, la présentation de l'installation expérimentale, l'analyse des gaz, les cycles d'adsorption et de désorption menés, la composition des mélanges gazeux ainsi que la méthode d'exploitation des fronts de percée.

A. Caractérisation des zéolithes

I. Manométrie d'adsorption

La manométrie d'adsorption a permis de déterminer la surface spécifique et la porosité des zéolithes en réalisant des isothermes d'adsorption sous N_2 à 77 K. Cette technique a également été utilisée afin d'effectuer des isothermes d'adsorption de N_2, CO_2 et H_2O à d'autres températures.

L'adsorption manométrique repose sur la mesure de la pression du gaz adsorbable et ce, à température constante. Avec l'analyseur 3Flex de la société Micromeritics, l'isotherme est tracée point par point. A chaque quantité d'adsorbat pur injecté, la pression est mesurée. Après un certain temps, défini en fonction de la température d'adsorption, de l'adsorbat et de l'adsorbant, l'équilibre est testé selon un critère de variation de pression. Si ce critère est respecté, le volume de gaz adsorbé est calculé par la différence de pression mesurée à l'injection et à l'équilibre. Sinon, un autre volume de gaz est introduit dans la cellule et le critère d'équilibre est de nouveau testé afin d'évaluer si la pression de consigne est atteinte [2, 3]. Avant d'effectuer cette opération, l'échantillon est dans un premier temps placé dans une cellule fermée à l'aide d'un bouchon pourvu d'une bille en son centre. Par défaut, la bille est en position haute ce qui permet d'isoler l'échantillon de l'environnement extérieur. Lorsque la bille est en position basse, il est possible de faire le vide à l'intérieur de la cellule ou d'y injecter du gaz. Avant chaque adsorption, il est nécessaire de désorber toute impureté se trouvant à la surface et dans les pores de l'adsorbant. Pour cela, une étape de dégazage sous vide primaire est nécessaire. Le four de dégazage sous vide VacPrep 061 de Micromeritics permet de faire le vide dans la cellule qui est chauffée jusque 200°C ± 5°C pendant au moins huit heures. Afin de connaître la masse exacte de l'échantillon, il est pesé dans sa cellule étanche avec la balance ME de Mettler Toledo, précise à ± 0,1 mg. L'ensemble est ensuite placé sur le poste d'analyse du 3Flex. Dans un premier temps, une étape de dégazage secondaire est réalisée à 200°C ± 0,05°C pendant deux heures avec une rampe de température de 10°C.min^{-1}. Ensuite, l'étape d'adsorption est effectuée à la température souhaitée. Les paramètres opératoires dépendent de la nature du gaz et de la température à laquelle l'isotherme est réalisée (tableau 2.1 et tableau 2.2). Les quantités adsorbées sont définies à partir du volume de gaz adsorbé à chaque point P/P_0, lui-même déterminé par la mesure de la pression avant et après équilibre. Avant d'obtenir l'isotherme d'adsorption, il est primordial de faire la distinction entre la quantité de gaz physisorbée sur

l'échantillon et la quantité de gaz utilisé pour remplir la cellule et les canalisations, appelé volume mort. Ce volume mort est déterminé après chaque analyse.

1. Surface spécifique et porosité

Pour réaliser une isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K, environ 100 mg d'adsorbant sont nécessaires. Cette masse doit être suffisamment importante pour qu'une quantité mesurable de gaz puisse s'adsorber sur l'échantillon. Toutefois, elle ne doit pas être trop élevée pour que les temps d'équilibre ne soient pas trop longs à atteindre. Au cours de la phase d'adsorption, la cellule contenant l'échantillon, entourée d'une enveloppe isotherme, est plongée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Ainsi la température de l'échantillon est supposée constante pendant toute la durée de l'analyse. La pression est mesurée pour chaque point de l'isotherme d'adsorption. Différentes quantités d'azote gazeux à température ambiante sont introduites dans la cellule contenant l'échantillon en fonction de la pression relative (tableau 2.1). Le critère d'équilibre est testé dix secondes après chaque injection de N_2.

Tableau 2.1 : Doses de N_2 introduites en fonction de la pression relative

Pression relative (P/P_0)	**Dose de N_2 injectée (P/P_0)**
$P/P_0 \leq 0,01$	0,001
$0,01 < P/P_0 \leq 0,1$	0,01
$0,1 < P/P_0 \leq 1$	0,05

L'isotherme est ensuite obtenue en traçant la quantité adsorbée (en $mmol.g^{-1}$) en fonction de la pression relative (P/P_0). A partir de cette isotherme, la surface spécifique peut être évaluée de plusieurs manières. Trois méthodes courantes ont été utilisées afin de comparer les valeurs expérimentales aux données du fournisseur : la méthode de Langmuir, la méthode de Brunauer, Emett et Teller (BET) et la théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (Non-Local Density Functional Theory – NLDFT).

- Méthode de Langmuir : La méthode de Langmuir s'appuie sur l'hypothèse qu'une seule couche d'adsorbat peut s'adsorber. Il s'agit des isothermes de type I. Elle est par conséquent utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux microporeux, possédant des pores inférieurs à 20 Å, puisqu'une seule couche d'adsorbat peut s'y fixer. Langmuir considère que, à la surface du matériau, tous les atomes peuvent réagir chimiquement avec les molécules adsorbées sans qu'il n'y ait d'interactions entre ces molécules. L'adsorption est donc supposée localisée sur des sites considérés énergétiquement identiques [36]. Même si ces hypothèses ne sont pas entièrement représentatives des zéolithes, la méthode de Langmuir a été largement

utilisée dans l'estimation de leur surface spécifique jusqu'à ce que de nouvelles méthodes de caractérisations soient développées.

Le nombre de moles adsorbées N est exprimé de la façon suivante :

$$N = N_m \cdot \frac{K \cdot {}^{P}/_{P_0}}{1 + K \cdot {}^{P}/_{P_0}} \qquad \text{Équation 2.1 [98]}$$

avec N_m le nombre de moles adsorbées sur une monocouche par unité de masse de l'échantillon, K la constante de Langmuir et $\frac{P}{P_0}$ la pression relative de l'adsorbat.

L'équation 2.1 s'écrit souvent sous la forme :

$$\frac{{}^{P}/_{P_0}}{N} = \frac{{}^{P}/_{P_0}}{N_m} + \frac{1}{K \cdot N_m} \qquad \text{Équation 2.2 [98]}$$

En traçant $\frac{{}^{P}/_{P_0}}{N}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, la droite de pente $\frac{1}{N_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K \cdot N_m}$ est obtenue, ce qui permet de déterminer N_m et K.

Le logiciel 3Flex trace automatiquement la droite décrite par l'équation 2.1 et la surface spécifique a est déterminée par l'équation suivante :

$$a = N_m \cdot \mathcal{N}_A \cdot \sigma_m \qquad \text{Équation 2.3 [98]}$$

avec N_m le nombre de moles de gaz adsorbées sur une monocouche par unité de masse de l'échantillon, $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro et σ_m l'encombrement de la molécule de gaz. $\mathcal{N}_A$ vaut 6,022.10^{23} mol^{-1} et, pour de l'azote à 77 K, σ_m est égal à 0,162 nm^2 [36].

- Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) : En 1938, Brunauer, Emmett et Teller se basent sur la théorie de Langmuir afin de décrire les isothermes d'adsorption multicouches [99]. Ils estiment que les molécules adsorbées sur une couche peuvent elles-mêmes constituer des sites d'adsorption pour une autre couche. Ceci permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées [36]. La méthode BET est donc, en théorie, uniquement utilisable pour les matériaux non poreux ou possédant des macropores, caractérisés par les isothermes de type II [5, 6]. Comme le décrit Yates [100], elle ne convient alors pas pour les matériaux avec de très petits pores comme les zéolithes. En effet, ce matériau est caractérisé

par les isothermes de type I, ce qui ne correspond pas au type de matériau décrit par l'équation BET. Bien qu'elle ne soit pas totalement représentative des zéolithes, la méthode BET fut tout de même l'une des méthodes les plus largement employées jusque dans les années 1990 et le développement d'un nouveau modèle de calcul par DFT [39]. Afin de comparer les valeurs obtenues aux données existantes dans la littérature, la méthode BET a été utilisée pour estimer la surface spécifique des zéolithes.

A partir de la théorie de Langmuir, le nombre de moles adsorbées N sur chaque couche est défini par :

$$N = N_m \cdot \frac{C \cdot {}^{P}/_{P_0}}{\left(1 - {}^{P}/_{P_0}\right) \cdot \left(1 - {}^{P}/_{P_0} + C \cdot {}^{P}/_{P_0}\right)} \qquad \text{Équation 2.4 [98]}$$

avec N_m le nombre de moles adsorbées dans une monocouche, C la constante liée à la fraction de surface non occupée par des molécules adsorbées et $\frac{P}{P_0}$ la pression relative de l'adsorbat.

L'équation 2.4 s'écrit également sous la forme :

$$\frac{1}{N \cdot \left({}^{P_0}/_{P} - 1\right)} = \frac{C-1}{N_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{N_m \cdot C} \qquad \text{Équation 2.5 [98]}$$

En traçant $\frac{1}{N \cdot \left({}^{P_0}/_{P} - 1\right)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, la droite de pente $\frac{C-1}{N_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{N_m \cdot C}$ est obtenue, ce qui permet de déterminer C et N_m puis la surface spécifique à partir de l'équation 2.3.

Pour cela, trois graphes sont donnés automatiquement suite à l'obtention de l'isotherme d'adsorption (figure 2.1) :

- « BET Surface Area Plot » qui est la droite décrite par l'équation 2.5 : $\frac{1}{N \cdot \left({}^{P_0}/_{P} - 1\right)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$,
- « Rouquerol BET » qui est la courbe de $N \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$,
- « Isotherm » qui correspond à l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur l'adsorbant.

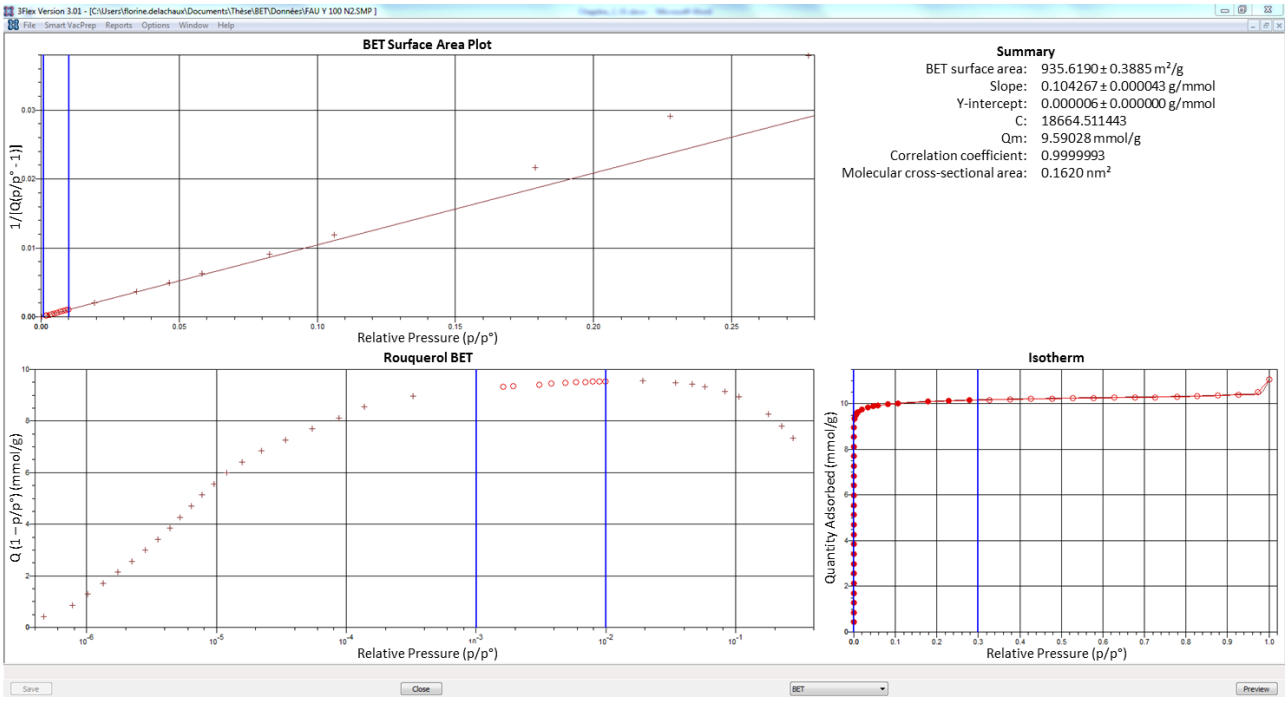


Figure 2.1 : Graphes obtenus suite à la détermination de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur la zéolithe Na Y 2,55

Pour obtenir une valeur de surface BET exploitable (en $m^2.g^{-1}$), cinq critères sont à respecter :

① Sur la courbe de Rouquerol, les valeurs sélectionnées doivent être croissantes et $\frac{P}{P_0} < 0{,}3$ qui est le domaine d'application de la loi BET.

② La constante C, qui est liée à la différence des énergies d'adsorption et de liquéfaction, doit être strictement positive.

③ Le coefficient de corrélation linéaire R^2 de la droite BET doit être supérieur ou égal à 0,995.

④ La valeur de $\frac{1}{\sqrt{C}+1}$, qui est égale à la valeur de $\left(\frac{P}{P_0}\right)_{calculée}$ à la monocouche, doit être similaire à la valeur de $\frac{P}{P_0}$ correspondant à l'abscisse de la quantité adsorbée à la monocouche N_m sur le graphe « Isotherm » à ± 10 %.

⑤ La valeur de $\left(\frac{P}{P_0}\right)_{calculée}$ doit être dans le domaine des valeurs sélectionnées (critère 1).

- Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) : Le calcul de la surface spécifique d'un adsorbant par la méthode NLDFT repose sur la détermination de la porosité du matériau. Mathématiquement, l'isotherme expérimentale s'exprime de la façon suivante :

$$N(P) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} f(w)\, \rho(P,w)\, dw \qquad \text{Équation 2.6 [102]}$$

avec $N(P)$ le nombre de moles de N_2 adsorbés à la pression P, w_{min} et w_{max} respectivement l'épaisseur minimale et maximale des pores de l'adsorbant, $f(w)$ la distribution de taille de pores du matériau et $\rho(P,w)$ la densité moyenne de N_2 à la pression P dans un pore d'épaisseur w.

La NLDFT fournit un modèle quantitatif précis de la structure d'un fluide confiné dans un pore. A partir des isothermes modélisées par NLDFT, la distribution de taille des pores est obtenue par la détermination de la fonction $f(w)$ de l'équation 2.6 [103].

Afin d'obtenir la porosité, le logiciel Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines (SAIEUS), développé par la société Micromeritics, a été utilisé. Pour déterminer au mieux la distribution de taille des pores, le logiciel combine l'isotherme d'adsorption expérimentale et le modèle NLDFT propre à chaque matériau sous les conditions opératoires choisies [104]. Par exemple, pour une zéolithe sous azote à 77 K, le modèle correspondant est : « Zeolites (H-Form)-N2-77, NLDFT » ou « Zeolites (Me-Form)-N2-77, NLDFT » suivant la nature du cation compensateur (cation H^+ ou autre cation). Lorsque le modèle choisi est ajusté de façon à ce qu'il corresponde au mieux avec les points expérimentaux de l'isotherme, la distribution de taille des pores est obtenue et la surface spécifique du matériau en est déduite.

2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de N_2, CO_2 et H_2O ont été réalisées avec l'appareil 3Flex de Micromeritics. Les isothermes au diazote ont été menées afin de s'assurer que son adsorption soit suffisamment faible sur les zéolithes dans le but d'utiliser ce gaz en tant que gaz vecteur inerte. CO_2 et H_2O étant tous les deux présents en grande quantité dans les gaz d'échappement diesel (7 à 10 %), la détermination des capacités d'adsorption de chaque zéolithe vis-à-vis de ces composés permet de prévoir s'ils vont entrer en compétition avec les composés à adsorber prioritairement. Pour CO_2, même si son côté apolaire indique qu'il s'adsorbe peu sur les zéolithes (Chapitre 1, paragraphe D), les isothermes permettent de quantifier son adsorption.

Les isothermes de N_2 et CO_2 ont été réalisées à 30, 50 et 70°C tandis que les isothermes de H_2O ont été effectuées à 20°C. En effet, pour les isothermes de vapeur d'eau, la température doit être supérieure à 10°C et inférieure à la température ambiante afin d'éviter les risques de condensation sur la paroi des cellules ; principalement aux endroits où celles-ci sont le moins chauffées, c'est-à-dire en haut des cellules.

- N_2 et CO_2 à 30, 50 et 70°C : Un échantillon d'environ 100 mg pour une isotherme de N_2 et d'environ 300 mg pour une isotherme de CO_2 est placé dans une cellule. Après avoir effectué les étapes de dégazage de l'échantillon, la cellule est plongée dans un cryostat à circulation F25-ME de marque Julabo rempli d'eau à la température souhaitée ± 0,05°C. Jusqu'à la pression atmosphérique, un point de l'isotherme est ajouté pour chaque dose de gaz introduite dans l'échantillon. La dose de gaz injectée dépend de l'échantillon analysé et de la température (tableau 2.2). Trente secondes après chaque dose injectée, le critère d'équilibre est testé.

Tableau 2.2 : Dose de N_2 et CO_2 injectée en fonction de la zéolithe analysée et de la température

Zéolithe	**Dose de N_2 injectée ($mmol.g^{-1}$)**	**Dose de CO_2 injectée ($mmol.g^{-1}$)**	
	30, 50 et 70°C	**30°C**	**50°C et 70°C**
NH_4 MFI 15	0,22307	0,13384	0,13384
NH_4 MOR 10	0,13384	0,13384	0,13384
NH_4 Y 2,55	0,04461	0,04461	0,04461
Na Y 2,55	0,22307	0,13384	0,13384
H Y 2,55	0,13384	0,04461	0,08923
H Y 15	0,13384	0,04461	0,08923
H Y 40	0,13384	0,04461	0,08923

- H_2O à 20°C : Pour réaliser une isotherme d'adsorption de H_2O, environ 100 mg d'adsorbant sont nécessaires. Un réservoir d'eau déminéralisée, entouré d'un manchon chauffant, est installé sur le 3Flex ce qui permet de générer de la vapeur d'eau. Au cours de la phase d'adsorption, la cellule contenant l'échantillon est plongée dans un cryostat à circulation dont l'eau est à 20°C ± 0,05°C. Pour chaque échantillon, un point de l'isotherme est ajouté toutes les 0,05 $\frac{P}{P_S}$. Le critère d'équilibre est testé après vingt secondes.

II. Pycnométrie à hélium

La masse volumique de chaque adsorbant a été déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 développé par Micromeritics (précision de 0,06 %). Pour chaque échantillon, dix mesures de masse volumique ont été effectuées et la valeur moyenne de ces dix mesures a été retenue lorsque l'écart-type ne dépassait pas 10^{-2}.

La figure 2.2 illustre le principe de fonctionnement du pycnomètre à hélium utilisé.

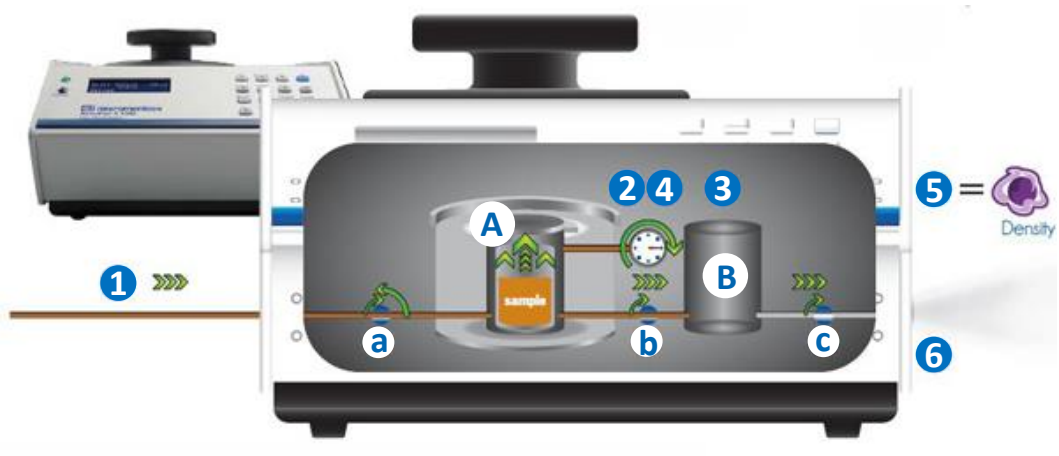


Figure 2.2 : Fonctionnement du pycnomètre AccuPyc 1330 (Micromeritics) [105]

Le pycnomètre est composé de deux chambres de volumes connus : la première (A) contient l'échantillon tandis que la seconde (B), appelée chambre d'expansion, est « vide ».

Etape 1 : La vanne (a) est ouverte alors que la vanne (b) est fermée : l'hélium se répand dans la chambre (A) contenant l'échantillon ce qui provoque une augmentation de la pression.

Etape 2 : L'équilibre est atteint. La pression dans la chambre (A) est notée P_A.

Etape 3 : La vanne (b) est ouverte : l'hélium se détend pour occuper tout le volume dont il dispose à la fois dans la première et la seconde chambre. La pression dans la chambre (A) diminue alors que celle dans la chambre (B) augmente.

Etape 4 : Un équilibre est de nouveau atteint. La pression obtenue dans la chambre (B) est notée P_B.

Etape 5 : Le volume de l'adsorbant $V_{adsorbant}$ est obtenu à partir de la loi des gaz parfait et des mesures de pression :

$$V_{adsorbant} = V_{cellule} - \frac{V_{expansion}}{\frac{P_A}{P_B} - 1} \qquad \text{Équation 2.7 [105]}$$

avec $V_{cellule}$ le volume de la chambre (A) dans laquelle est placé l'adsorbant (défini lors de la calibration de l'appareil), $V_{expansion}$ le volume de la chambre d'expansion (B) (également défini lors de la calibration), P_A la pression du gaz dans la chambre (A) contenant l'adsorbant et P_B la pression du gaz après détente dans la chambre d'expansion (B).

La masse volumique $\rho_{adsorbant}$ est ensuite déduite par la formule suivante :

$$\rho_{adsorbant} = \frac{m_{adsorbant}}{V_{adsorbant}} \qquad \text{Équation 2.8 [105]}$$

avec $m_{adsorbant}$ comme étant la masse d'adsorbant pesé et $V_{adsorbant}$ le volume de l'adsorbant.

Etape 6 : La vanne (c) est ouverte : le gaz est évacué à l'atmosphère.

Le volume réel de l'échantillon est mesuré grâce à l'hélium qui occupe toute la place disponible. Les pores non accessibles à He, et notamment les pores fermés, ne sont donc pas pris en compte dans le calcul du volume.

III. Granulométrie

La granulométrie des zéolithes a été déterminée avec l'analyseur Mastersizer M3000 de Malvern qui permet de mesurer des distributions granulométriques de 10 nm à 3,5 mm. Les analyses ont été effectuées en voie liquide à l'aide de la cellule Hydro MV de volume 120 mL. Elle possède également une sonde à ultrasons (puissance de 40 W avec une fréquence de 40 kHz pendant 60 s) qui facilite la dispersion et une pompe centrifuge (vitesse de rotation égale à 2500 rpm) qui empêche la sédimentation. Dans un premier temps, les grains ont été dispersés dans une solution de soude (NaOH) à pH = 11,4. Ensuite, la mesure de la taille des particules a été déterminée par diffraction laser. Pour cela, l'échantillon est traversé par un faisceau laser et l'intensité de la lumière diffusée est mesurée en fonction de l'angle. Les grosses particules diffractent la lumière aux petits angles tandis que les petites particules diffractent de faibles intensités aux grands angles. L'intensité de la lumière diffractée est ensuite analysée afin de déterminer la taille des particules. Le diamètre mesuré correspond au diamètre équivalent de la sphère qui diffracte de la même façon que la particule considérée [106].

La durée d'une mesure a été fixée à 10 s. Pour chaque séquence d'analyse, les mesures ont été effectuées jusqu'à ce que le coefficient de variation du diamètre médian de la distribution (dv_{50}) sur cinq mesures soit inférieur à 3 %. Les percentiles dv_{10} et dv_{90} ont également été déterminés. Les valeurs de dv_{10}, dv_{50} et dv_{90} représentent la taille en dessous de laquelle se situe respectivement 10, 50 et 90 % des grains de zéolithe [107].

Le span, également appelé coefficient de variation, permet de mesurer la largeur de la distribution [107]. Il est défini de la façon suivante :

$$span = \frac{dv_{90} - dv_{10}}{dv_{50}} \qquad \text{Équation 2.9 [107]}$$

Plus la valeur du span est élevée, plus la distribution volumique est large et le matériau polydisperse [107]. Une distribution étalée est caractérisée par un span supérieur à 4 environ [108].

La taille moyenne équivalente d'une particule est définie de la façon suivante :

$$d_{VSSA} = \frac{6}{a_{ext.} \cdot \rho_{adsorbant}} = \frac{6}{VSSA} \qquad \text{Équation 2.10 [109]}$$

avec $a_{ext.}$ la surface spécifique externe de la poudre, $\rho_{adsorbant}$ la masse volumique de l'adsorbant et $VSSA$ la surface spécifique volumique (Volume-Specific Surface Area – VSSA).

Si la $VSSA$ d'une poudre est supérieure à 60 $m^2.cm^{-3}$, cette poudre est considérée comme appartenant à la catégorie des nanomatériaux [110].

IV.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la topographie de surface d'un matériau. L'image est formée à partir d'un fin faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon. Les électrons émis servent à créer l'image point par point. Pour cela, quelques milligrammes de chaque échantillon ont été disposés sur un scotch carbone double face supporté par un plot en laiton. L'ensemble a ensuite été métallisé à l'or pendant une minute en utilisant l'évaporateur cathodique SCD-040 de Balzers. Les observations ont été réalisées avec le microscope électronique à balayage JSM-7400 F de la société Jeol. Pour tous les échantillons, les images ont été acquises avec le détecteur d'électrons secondaires LEI, une tension d'accélération égale à 2 kV et une distance de travail de 6 ou de 15 mm.

B. Fronts de percée

I. Préparation des échantillons

Les zéolithes achetées chez Zeolyst sont fournies sous forme de poudre. En l'état, elles sont difficilement utilisables pour des expériences en dynamique. En effet, lorsque le flux gazeux traverse le lit d'adsorbant, la poudre engendre d'importantes pertes de charge et des passages préférentiels apparaissent. Il est alors difficile d'atteindre une bonne reproductibilité sur les courbes de percée mesurées. C'est pourquoi les zéolithes sont utilisées sous forme de granulés. Pour cela, la machine d'essais universelle électromécanique 5900 de marque Instron a permis de compresser la poudre sous forme de comprimés. La force de compression appliquée a été de 20 kN. Les comprimés obtenus ont ensuite été broyés puis tamisés afin d'obtenir des grains dont la taille est comprise entre 0,355 et 1 mm. Les grains ne doivent pas être trop petits afin de ne pas engendrer de pertes de charge trop importantes ni trop gros pour permettre une bonne diffusion du gaz dans les pores. Avant chaque essai, les grains ont été placés dans une étuve à 100°C pendant au moins 24 h afin d'éliminer les composés éventuellement adsorbés par la zéolithe.

II. Installation expérimentale

Les mesures en dynamique ont été réalisées avec le banc d'essai développé conjointement par la société Serv'Instrumentation et l'INRS (figure 2.3).

Le mélange de gaz étudié peut être constitué de N_2, O_2, CO, NO, NO_2 et de vapeur d'eau.

Chaque débit de gaz dits non condensables est contrôlé par un régulateur de débit massique. Le saturateur situé en aval du régulateur de débit 5FIC01 permet de saturer le gaz vecteur (N_2) en vapeur d'eau. N_2 passe alors par les régulateurs 5FIC01 et 5FIC02 dans des proportions dépendant de la température du saturateur 5TT02 et de l'humidité souhaitée dans le mélange gazeux final. En fonction du débit de CO souhaité, deux régulateurs de débit massique sont utilisés : 3FIC02 ou 3FIC01 qui se caractérisent par une plage de fonctionnement différente (tableau 2.3). Les gaz sont ensuite mélangés dans une chambre avant de passer à travers le lit d'adsorbant placé dans une colonne en quartz, elle-même disposée dans un four tubulaire afin de contrôler la température du gaz. Le flux gazeux passant dans le lit d'adsorbant de bas en haut, de la laine de verre a été utilisée afin de retenir la zéolithe. Enfin, suite à son passage à travers l'adsorbant, le mélange gazeux est envoyé soit vers l'analyseur de gaz, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectrometer – FTIR), soit vers l'atmosphère (sortie). En cas de nécessité, les vannes pneumatiques 5VP04, 5VP05, 6VP03 et 6VP04 s'ouvrent tandis que les autres vannes se ferment, ce qui permet de purger entièrement le système à l'azote. Pour chacune des expériences réalisées, $2{,}0 \pm 10^{-3}$ g de zéolithe ont été pesés avec la balance AE240 de Mettler Toledo puis placés dans la colonne en quartz.

Les caractéristiques des différents éléments installés sur le banc d'essai sont détaillées ci-après.

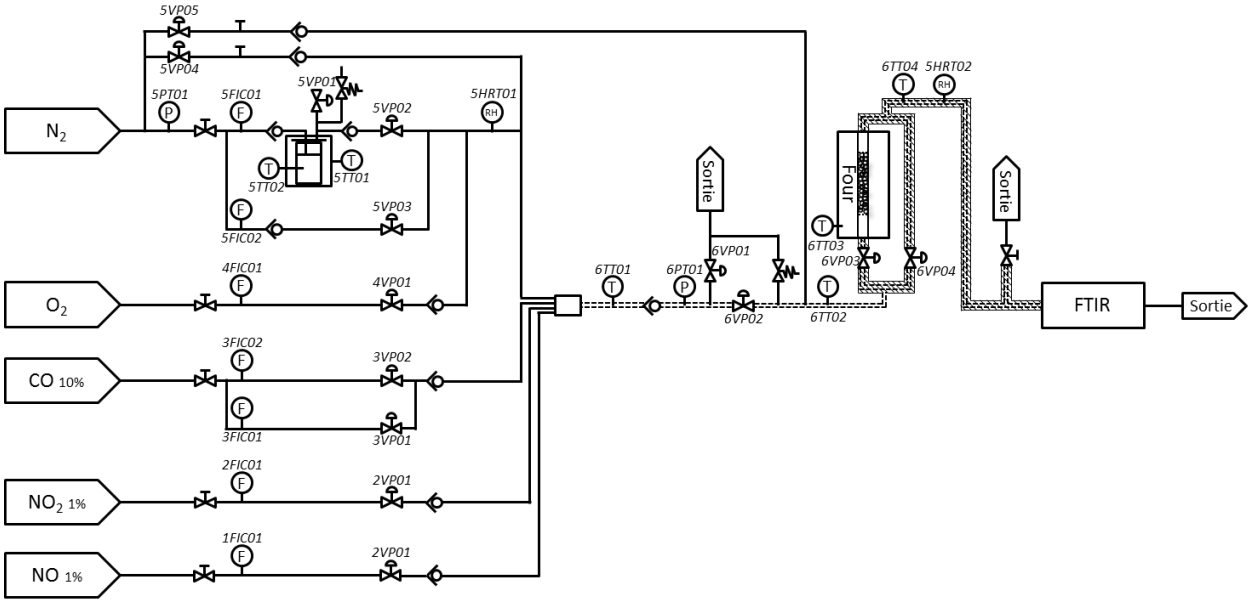


Figure 2.3 : Schéma du banc d'essai

F : régulateur de débit massique ; P : transmetteur de pression ; RH : transmetteur d'humidité et de température ; T : thermocouple ; ====== cordon chauffant ; ▨ calorifuge

Gaz : Les bouteilles de gaz utilisées sont des L50 fournies par Air Liquide. La bouteille de N_2 contient de l'azote U en quantité supérieure à 99,995 %. La concentration en oxygène présent dans la bouteille d'O_2 est supérieure à 99,995 %. CO, NO_2 et NO sont chacun dilué dans N_2 : CO est présent à hauteur de 9,9979913 ± 2 % molaire dans le mélange CO/N_2 tandis que NO et NO_2 sont chacun à une concentration de 0,9993813 % molaire dans N_2, ± 2 % pour NO et ± 3 % pour NO_2.

Canalisations et raccords : Les canalisations utilisées sont en inox 316L et ont un diamètre de 6 mm. Les différents éléments du banc d'essai sont reliés entre eux par des raccords Swagelok. La colonne en quartz étant démontée régulièrement, elle est raccordée au banc par des raccords Pneurop quartz/acier avec joint Teflon-Viton de chez Neyco.

Vannes : Plusieurs types de vannes de chez Flowlink sont présents sur le banc d'essai :

- Vannes manuelles VM 214
- Vannes pneumatiques VP 214

Les vannes pneumatiques 5VP01, 5VP04, 5VP05, 6VP01, 6VP02 et 6VP04 sont des vannes de sécurité qui sont ouvertes lorsque le banc d'essai est à l'arrêt (vannes normalement ouvertes). Les autres vannes pneumatiques, 1VP01, 2VP01, 3VP01, 3VP02 et 4VP01, sont quant à elles fermées lorsque le banc d'essai n'est pas en fonctionnement (vannes normalement fermées).

Régulateurs de débit massique : Chaque ligne est alimentée en gaz grâce à un régulateur de débit massique SLA5850S de marque Brooks. Leur précision est de 1 % pour un débit compris entre 20 et 100 % de la valeur maximale et 0,2 % lorsque le débit est inférieur à 20 % de la valeur maximale. Les

régulateurs étant suffisamment précis à partir de 1/20ème de leur valeur maximale, la valeur minimale admissible a été définie et est indiquée dans le tableau 2.3. La différence de pression entre l'entrée et la sortie des régulateurs doit être d'au moins 0,5 bar et inférieure à 4 bars.

Tableau 2.3 : Caractéristiques techniques des régulateurs de débit massique

Nom	Nature du gaz	Débit (NL.h^{-1})	
		minimal	maximal
1FIC01	NO	0,15	3
2FIC01	NO_2	0,15	3
3FIC01	CO	0,015	0,3
3FIC02	CO	0,45	9
4FIC01	O_2	0,3	6
5FIC01 5FIC02	N_2	6	120

Transmetteurs de pression : Les transmetteurs de pression sont du type PR 35 X HTC de chez Keller. Leur gamme de mesure s'étend de 0 à 5 bars avec une précision de 0,2 % de la valeur maximale.

Transmetteurs d'humidité et de température : Les transmetteurs utilisés sont de type HMT337 appartenant à la série HMT330 de chez Vaisala. Ils mesurent l'humidité relative de 0 à 100 % et la température de -70 à +180°C. Pour l'humidité, leur précision maximale est égale à la valeur indiquée x 0,015 + 1,5 %. A 20°C, la précision sur la température est de ± 0,2°C tandis qu'elle augmente linéairement jusque ± 0,6°C à 180°C.

Thermocouples : Les thermocouples sont de type K de diamètre 3 mm et de longueur 150 mm de chez Prosensor. Leur température d'utilisation s'étend de -200 à +1100°C.

Chambre de mélange : Les dimensions de la chambre de mélange sont de 15 x 20 x 185 mm (hauteur x largeur x longueur), soit un volume égal à 55,5 cm^3.

Cordons chauffants : Les cordons chauffants utilisés sont du type Flexunit de chez Flexelec avec isolation en soie de verre et mise à la terre (modèle CV/I), de 125 W de puissance et de température maximale de 450°C. Cependant, sur le banc d'essai, leur température maximale d'utilisation est fixée à 180°C afin de ne pas détériorer les différents éléments présents sur les lignes chauffées (vannes, transmetteurs et raccords). Les cordons chauffants permettent de chauffer le mélange gazeux environ 1 m avant son arrivée dans la colonne afin d'obtenir la température souhaitée au sein du lit granulaire.

Colonne : L'échantillon est placé dans une colonne en quartz fabriquée par l'entreprise Verre Labo Mula. Elle est résistante à des températures élevées (supérieures à 1000°C). La colonne est composée de deux parties : la partie externe reste en place sur le banc d'essai tandis que la partie intérieure est destinée à accueillir l'échantillon ; elle doit donc être facilement démontable. Les deux parties sont isolées de l'extérieur grâce à de la graisse PFPE 501 de Apiezon (graisse résistante jusque 250°C et chimiquement inerte). La partie interne a un diamètre intérieur de 10 mm et est constituée d'un fritté de chez Duran à sa base pour laisser le passage au gaz tout en retenant l'adsorbant. Avec un débit total de gaz fixé à 70 $NL.h^{-1}$, la vitesse en fut vide, exprimée par l'équation 2.11, est égale à 0,25 $m.s^{-1}$. Cette vitesse se situe dans la gamme préconisée par Le Cloirec [111] qui s'étend de 0,14 à 0,56 $m.s^{-1}$; les vitesses les plus élevées étant retenues pour les composés qui s'adsorbent très bien.

$$v = \frac{Q_v}{\pi \,.\, \frac{d^2}{4}} \qquad \text{Équation 2.11}$$

avec Q_v le débit volumique total de gaz et d le diamètre de la colonne.

Four : Le four tubulaire installé sur le banc d'essai en position verticale est le modèle HST 12/200 de marque Carbolite Gero. Il permet de chauffer jusque 1200°C un tube de 110 mm de diamètre maximum sur une longueur de 200 mm. Sa température est régulée par le thermocouple 6TT03 qui est logé sur le côté de la colonne en quartz, le plus proche possible du lit granulaire (figure 2.4). Il s'agit donc d'une température de peau. Des essais ont été réalisés afin de vérifier que la température prise dans le logement était peu différente de la température du gaz à l'intérieur du lit granulaire. Pour cela, un autre thermocouple a été inséré dans le lit granulaire par le haut de la colonne (le banc d'essai n'était alors plus isolé de l'extérieur) et une rampe de température de 5°C/min a été effectuée de 30 à 400°C. L'écart entre les deux températures est de l'ordre de 2°C ce qui est négligeable.

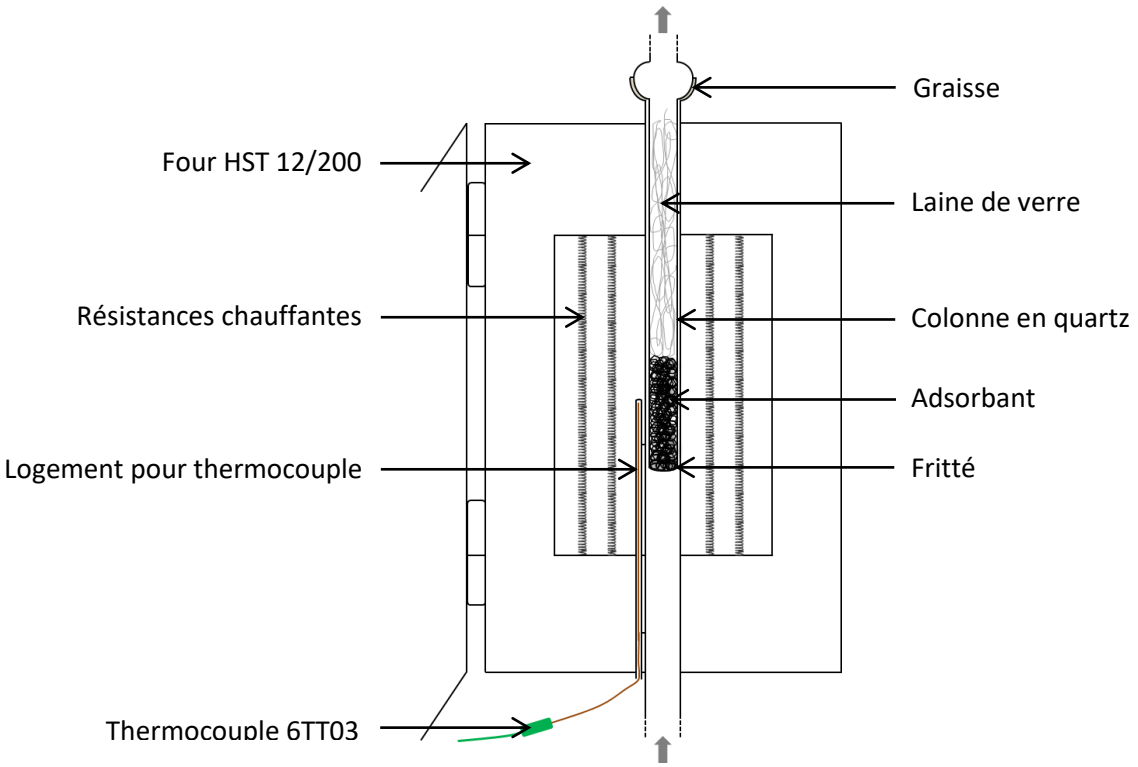


Figure 2.4 : Schématisation de la colonne en quartz à l'intérieur du four tubulaire et de l'emplacement du thermocouple

Interface Homme Machine (IHM) : Le pilotage du banc d'essai est réalisé via une Interface Homme Machine tactile de marque Beckhoff (modèle 6201). La page principale permet de visualiser le synoptique fluide avec l'ensemble des données : valeurs de consigne et valeurs mesurées pour les débits et les températures, valeurs des pressions et états des vannes. Les autres pages permettent notamment de programmer le four, de définir la composition du mélange gazeux utilisé, de paramétrer les seuils d'alarmes, de gérer les défauts ou encore de récupérer les données enregistrées.

III. Analyse des gaz

Les expériences en dynamique avec le banc d'essai permettent d'obtenir des fronts de percée en suivant au cours du temps la concentration des gaz en sortie de l'adsorbeur. Pour cela, le mélange gazeux de sortie est analysé avec le FTIR Antaris IGS de marque Thermo Fisher Scientific. Au cours d'une analyse, des rayons infrarouges sont envoyés sur l'échantillon : certains sont absorbés par l'échantillon tandis que d'autres le traversent et sont transmis à un détecteur. La transformation de Fourier permet de convertir le signal en sortie du détecteur en un spectre interprétable. Ce spectre représente l'empreinte moléculaire de l'échantillon puisque chaque structure chimique produit une empreinte spectrale différente. Les spectres infrarouges obtenus sont enregistrés avec une résolution de 0,5 cm^{-1} et une accumulation de quatre scans ce qui permet d'obtenir un point expérimental toutes les quatre secondes. La température d'analyse est de 190°C, comme suggéré par

l'Association Française de NORmalisation (AFNOR) [112] dans le cas des études des échappements diesel. La pression de travail est la pression atmosphérique. L'analyseur possède une cellule cylindrique de 250 mL avec un trajet optique de 2 m et le débit total de gaz envoyé dans l'adsorbeur est égal à 70 $NL.h^{-1}$. Le temps de séjour est égal à 12,5 s dans l'ensemble de l'installation (canalisations, adsorbeur et cellule de l'analyseur). Ce temps de séjour a été déduit des fronts de percée obtenus à partir du banc d'essai.

IV.Cycles d'adsorption et de désorption

Les fronts de percée ont été réalisés à température constante jusqu'à ce que les concentrations de sortie soient à l'équilibre. Pour certaines expériences, il était intéressant d'observer si l'échantillon de zéolithe pouvait être régénéré puis réutilisé en gardant les mêmes capacités d'adsorption. Pour cela, plusieurs fronts de percée successifs ont été effectués : trois cycles d'adsorption et désorption ont été menés selon les étapes suivantes, schématisées par la figure 2.5 :

- adsorption à la température souhaitée,
- purge pendant 1 h sous N_2 afin de désorber les espèces faiblement adsorbées,
- augmentation de la température depuis la température d'adsorption jusque 400°C avec une rampe de 5°C.min^{-1} sous N_2,
- isotherme sous N_2 à 400°C jusqu'à ce que la concentration des espèces analysées soit nulle,
- refroidissement jusqu'à la température d'adsorption,
- nouvelle adsorption à la température souhaitée.

L'acquisition des concentrations de sortie des gaz par le FTIR est effectuée durant toute la durée du cycle d'adsorption et de désorption puis stoppée durant la phase de refroidissement du four. Une nouvelle acquisition est ensuite démarrée lors de la phase d'adsorption suivante.

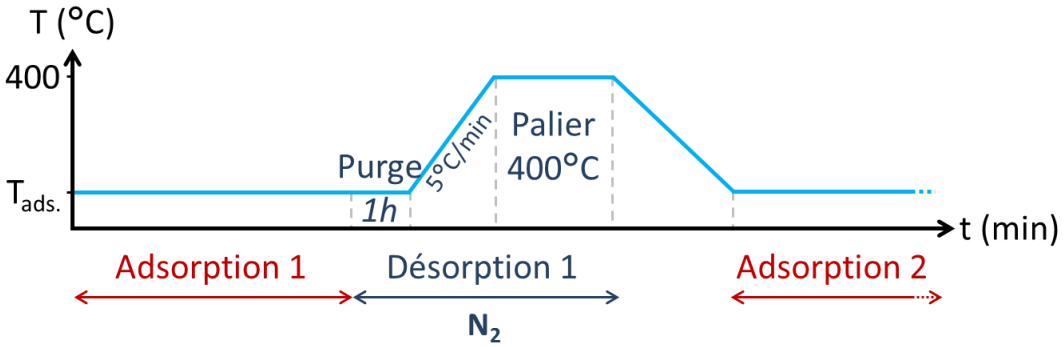


Figure 2.5 : Schéma des cycles d'adsorption et de désorption

A l'intérieur de la zéolithe, des traces d'eau dite liée peuvent former une monocouche de molécules d'eau adsorbées dans les pores. Ces molécules sont fixées à la zéolithe par des liaisons fortes. La chauffe à 100°C des échantillons utilisés ne permet pas la désorption de cette eau liée. Pour certaines expériences, il a été nécessaire d'éliminer les traces d'eau liée présentes à l'intérieur de la

zéolithe. Pour cela, une étape de désorption a d'abord été effectuée avant la première phase d'adsorption. Ainsi, l'échantillon a été chauffé de 30 à 400°C sous N_2 avec une rampe de 5°C.min^{-1} puis une isotherme à 400°C a été effectuée pendant 2 h, suivi d'une phase de refroidissement du four sous N_2. L'étape d'adsorption a ensuite été menée lorsque que le flux gazeux avait atteint la température d'adsorption souhaitée.

V. Composition des mélanges gazeux

L'adsorption de différents mélanges gazeux a été étudiée. Les concentrations des gaz composant ces mélanges sont constantes et représentatives des concentrations des gaz d'échappement diesel des véhicules non-routiers [15, 16]. Le tableau 2.4 indique les concentrations choisies pour chaque gaz présent dans les mélanges. N_2 est le gaz vecteur ; sa concentration est ajustée à chaque expérience de manière à obtenir un débit total de 70 NL.h^{-1}.

Tableau 2.4 : Concentrations des gaz présents dans les mélanges étudiés

Gaz	Concentration
NO	350 ppm
NO_2	350 ppm
CO	1000 ppm
O_2	8,5 %
N_2	gaz vecteur

VI.Fronts de percée

L'analyse en dynamique permet d'obtenir des fronts de percée qui sont le suivi au cours du temps de la concentration des gaz à la sortie de l'adsorbeur. Le principe est illustré par la figure 2.6. Un flux gazeux, de concentration d'entrée C_0, est envoyé de façon continue sur l'adsorbant. Au cours des premiers instants de l'adsorption, les gaz sont entièrement adsorbés. La concentration de sortie, notée C_s sur la figure 2.6, est alors nulle. Lorsque les premières molécules de gaz sont détectées par l'analyseur, cela signifie qu'elles ont traversé le matériau poreux sans être adsorbées : c'est la percée ($C_s = C_p$). La concentration de percée C_p de chacun des gaz a été définie égale à 2 ppm pour NO et NO_2 et 20 ppm pour CO. Ces valeurs limites ont été définies en prenant en considération l'erreur de mesure de l'analyseur FTIR et la VLEP en vigueur [3].

Le front de percée est dit « complet » lorsque la concentration de sortie atteint la concentration d'entrée ($C_s = C_0$). Le milieu poreux n'est alors plus capable de retenir les molécules de gaz ; il est saturé.

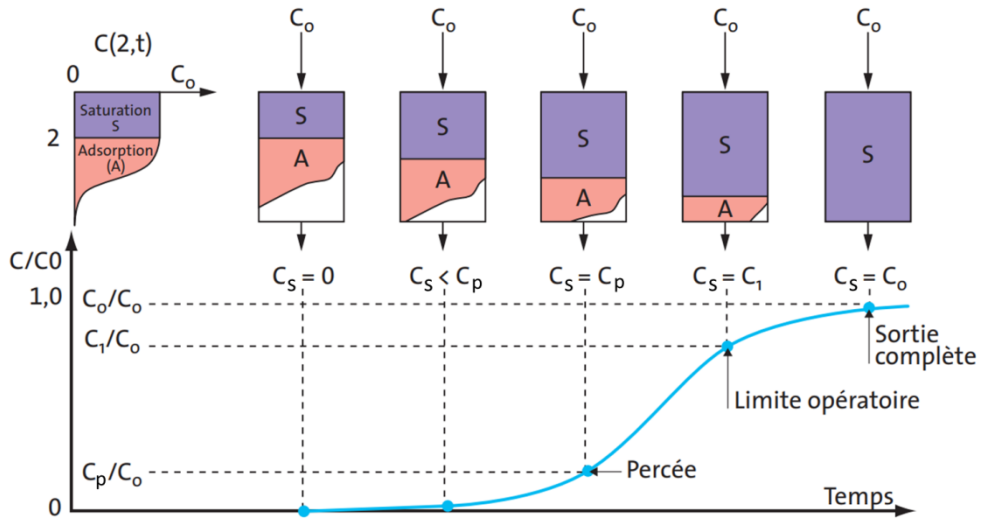


Figure 2.6 : Principe d'un front de percée [40]

Les fronts de percée obtenus permettent de déduire la quantité adsorbée, la quantité désorbée ainsi que la quantité éventuellement formée d'une espèce gazeuse. La figure 2.7 est un exemple de front de percée qui illustre les quantités qui peuvent en être déduites.

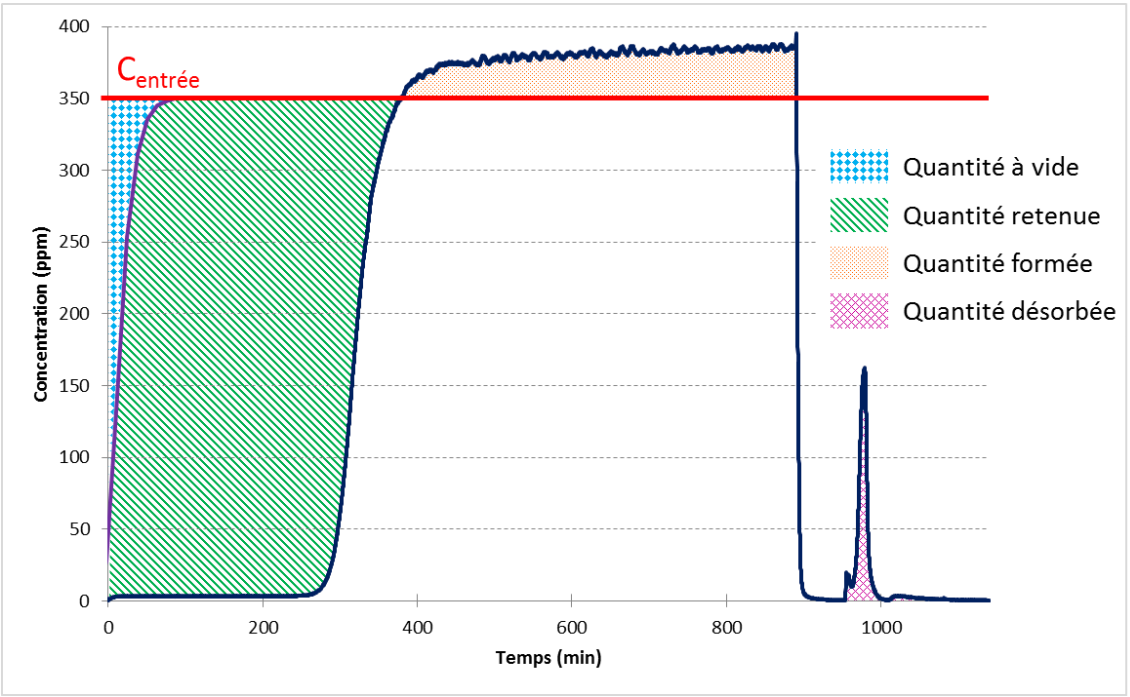


Figure 2.7 : Exemple de représentation des quantités calculées à partir d'un front de percée de NO_2

Les quantités q sur les différentes zéolithes ont été calculées en intégrant chaque front de percée. Pour obtenir des résultats comparables entre les différents échantillons de zéolithe utilisés, les valeurs obtenues ont été rapportées à la masse de l'échantillon (équation 2.12).

$$q = \frac{Q_v \cdot \int_{t_i}^{t_f} (C_{entrée} - C_{sortie})\, dt}{m_{adsorbant}} \qquad \text{Équation 2.12}$$

avec Q_v le débit volumique total, $C_{entrée}$ la concentration d'entrée du gaz considéré, C_{sortie} sa concentration de sortie et $m_{adsorbant}$ la masse de l'échantillon utilisé.

L'intégration a été réalisée en effectuant la méthode des trapèzes sur chaque front de percée obtenu. Afin de prendre en compte le temps de séjour du flux gazeux dans l'ensemble de l'installation, l'intégration de fronts de percée à vide, c'est-à-dire sans zéolithe dans le réacteur, a aussi été effectuée. La quantité à vide calculée (losanges bleus sur la figure 2.7) a ensuite été soustraite aux valeurs obtenues pour chacun des fronts de percée réalisés en présence de zéolithe. Afin de déterminer la quantité de gaz retenue (diagonales vertes sur la figure 2.7), t_f a été défini comme étant l'instant où la concentration de sortie devenait supérieure à la concentration d'entrée. Cette quantité est dite retenue puisque, pour certains fronts de percée, deux phénomènes entrent en jeu : l'adsorption du gaz considéré et éventuellement sa transformation en un autre composé par réaction chimique. Il n'est alors pas correct de parler uniquement de quantité adsorbée dans ces cas-là. La quantité de gaz formée (pointillés orange sur la figure 2.7) correspond à l'intégration du front de percée pendant la période où la concentration de sortie est supérieure à la concentration d'entrée, lorsque des réactions chimiques se produisent. Enfin, la quantité désorbée (quadrillage rose sur la figure 2.7) a été calculée à partir de l'intégrale sous la courbe pendant toute la durée de la phase de désorption.

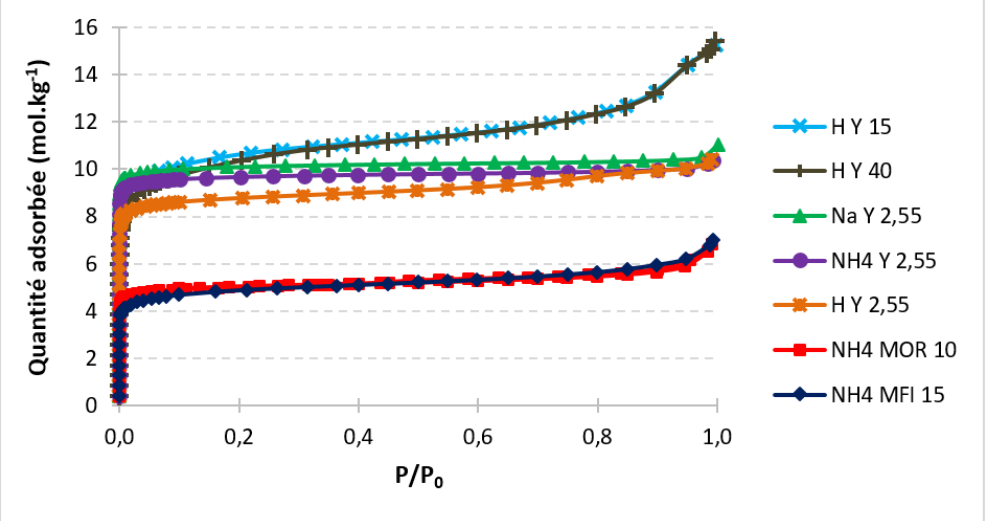
Chapitre 3
Caractérisations des zéolithes et adsorption des corps purs

Dans ce chapitre, les caractéristiques structurales des zéolithes seront dans un premier temps étudiées : la surface spécifique, la porosité, la granulométrie, la forme des grains et la masse volumique seront présentées pour chacune des sept zéolithes choisies (tableau 1.6). Ensuite, l'adsorption à faible température des corps purs sur les zéolithes sera détaillée. Ceci permettra de conclure sur l'influence de la nature de la zéolithe, du cation compensateur de charge et du rapport Si/Al concernant l'adsorption de chacun des gaz considérés (N_2, CO_2, H_2O, CO, NO et NO_2). Cette étape vise à ne choisir que les zéolithes ayant les plus grandes capacités d'adsorption vis-à-vis des NOx et du CO par rapport à N_2, CO_2 et H_2O. Cette sélection permettra par la suite d'étudier l'adsorption de mélange gazeux à différentes températures et en absence ou présence d'eau dans le gaz à traiter (chapitre 4).

A. Caractérisation des zéolithes

I. Surface spécifique

La surface spécifique de chaque zéolithe a été déterminée à partir des isothermes de N_2 à 77 K (Graphe 3.1). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de zéolithe en poudre. Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type I, caractéristique des matériaux microporeux.



Graphe 3.1 : Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K

Le tableau 3.1 présente la surface spécifique de chaque zéolithe déterminée à l'aide des différentes méthodes détaillées dans le chapitre 2. Les isothermes de N_2 à 77 K ont été déterminées à partir d'échantillons de zéolithe en poudre. La colonne « $a_{Zeolyst}$ » indique l'aire spécifique donnée par le fournisseur pour chacune des zéolithes étudiées. Les colonnes « a_{NLDFT} », « $a_{Langmuir}$ » et « a_{BET} » sont les résultats issus des isothermes expérimentales et calculés respectivement par la méthode

NLDFT, de Langmuir et BET. Enfin, les colonnes « Ecart$_{/Zeolyst}$ » indiquent l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et les données du fournisseur.

Tableau 3.1 : Surfaces spécifiques de chaque zéolithe étudiée

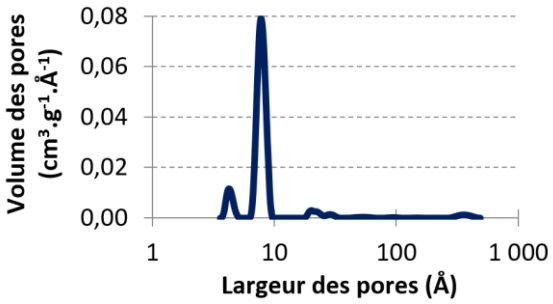
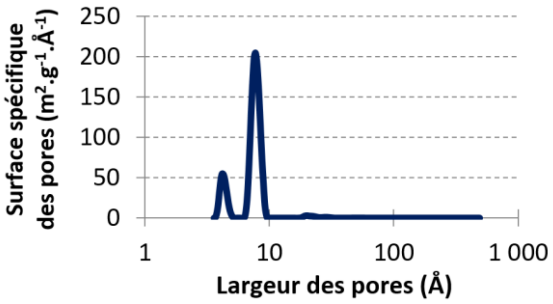
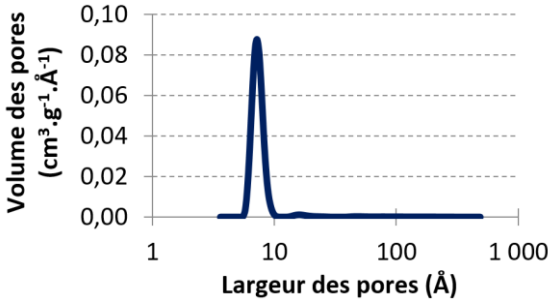
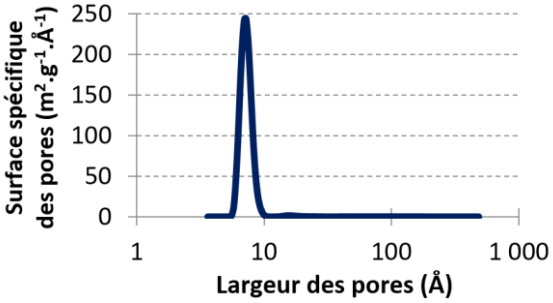
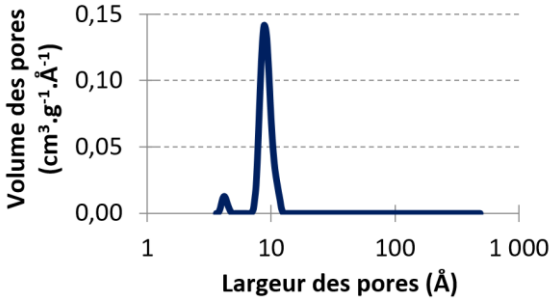
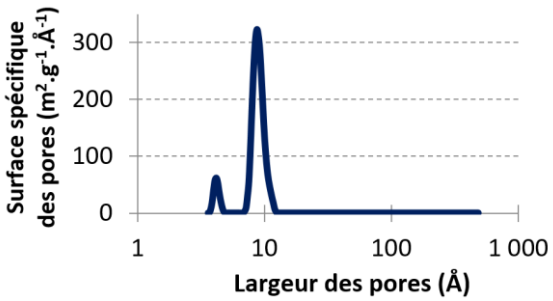
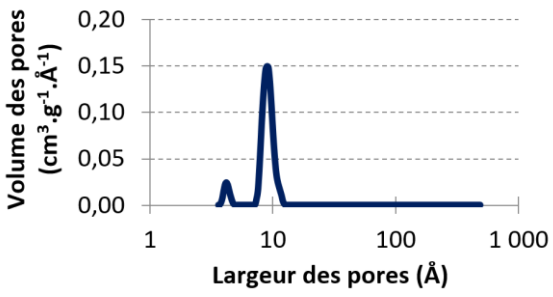
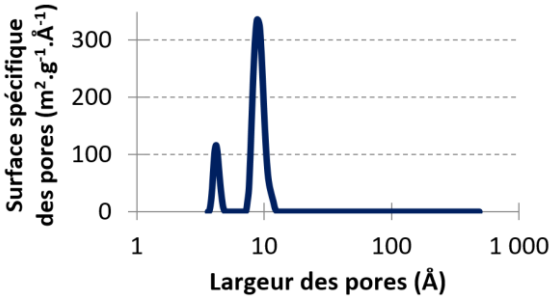
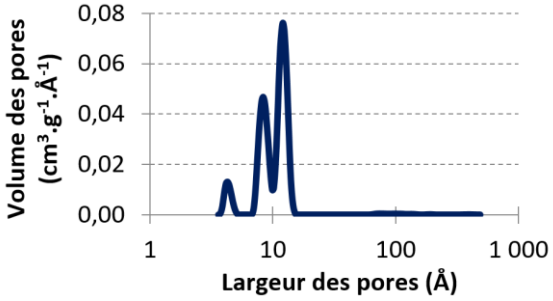
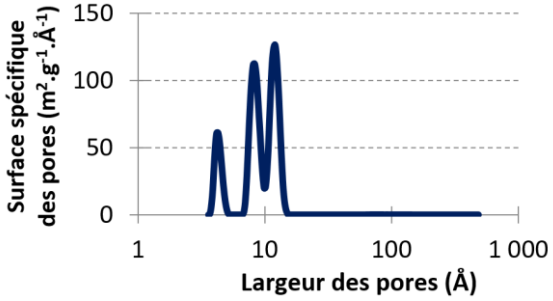
Zéolithe	$a_{Zeolyst}$ (m².g^{-1})	NLDFT		Langmuir		BET	
		a_{NLDFT} (m².g^{-1})	Ecart$_{/Zeolyst}$ (%)	$a_{Langmuir}$ (m².g^{-1})	Ecart$_{/Zeolyst}$ (%)	a_{BET} (m².g^{-1})	Ecart$_{/Zeolyst}$ (%)
NH_4 MFI 15	405	387	4	497	23	421	4
NH_4 MOR 10	500	456	9	500	0	454	9
NH_4 Y 2,55	925	730	21	994	10	897	3
Na Y 2,55	900	791	12	937	1	936	4
H Y 2,55	730	574	21	842	15	796	9
H Y 15	780	1106	42	1073	38	911	17
H Y 40	780	1035	33	1054	35	865	11

Globalement, les surfaces spécifiques varient entre 380 et 1100 m².g^{-1}. Quelle que soit la méthode de détermination choisie, les zéolithes MFI et MOR sont celles qui possèdent la plus faible surface spécifique. Des différences de l'ordre de 40 % peuvent être observées entre les surfaces spécifiques évaluées par NLDFT ou Langmuir et les données du fournisseur, spécifiquement pour les zéolithes H Y 15 et H Y 40. Pour ces mêmes zéolithes, les écarts relatifs entre la méthode BET et les données du fournisseur sont respectivement de 17 et 11 %, ce qui est plus faible qu'avec les autres méthodes. Théoriquement, la méthode BET n'est pas la méthode la plus appropriée puisque les zéolithes sont constituées de micropores. Comme détaillé dans le chapitre 2, la technique BET est utilisée pour les matériaux non poreux ou macroporeux. Dans le cas des zéolithes, c'est donc la méthode NLDFT qui serait la plus approprié pour définir leur surface spécifique. Cependant, au vu des données, il semblerait tout de même que ce soit par BET que ces surfaces aient été mesurées par le fournisseur. En effet, cette méthode est encore largement employée aujourd'hui même si des techniques plus précises existent actuellement, comme la NLDFT.

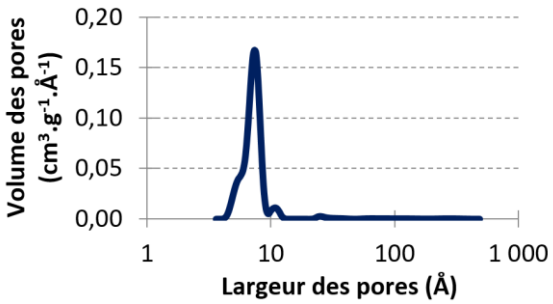
II. Porosité

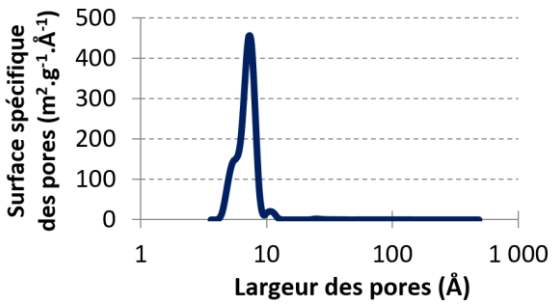
Les graphes du tableau 3.2 montrent la distribution du volume des pores et de la surface des pores pour chaque zéolithe analysée. Ces caractéristiques sont déterminées à partir des isothermes de N_2 à 77 K, comme indiqué dans le chapitre 2.

Tableau 3.2 : Distribution du volume et de la surface des pores pour chaque zéolithe étudiée

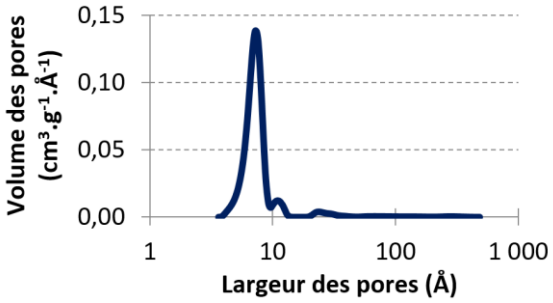
Zéolithe	Volume des pores	Surface des pores
NH_4 MFI 15		
NH_4 MOR 10		
NH_4 Y 2,55		
Na Y 2,55		
H Y 2,55		

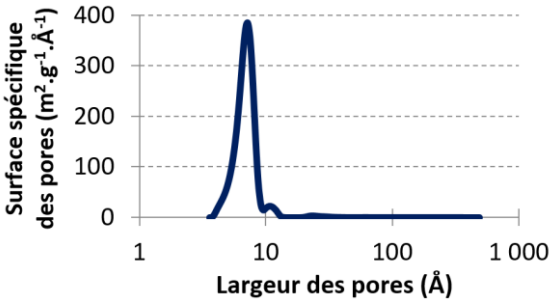
H Y 15





H Y 40





D'après les distributions, la largeur moyenne des pores se situe aux alentours de 10 Å, les zéolithes sont donc microporeuses [37]. Le volume et la surface spécifique des pores des zéolithes MFI et MOR sont les plus faibles parmi les sept zéolithes étudiées, ce qui est en corrélation avec les isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K (Graphe 3.1). La zéolithe H Y 2,55 semble présenter une distribution des pores bimodale puisque deux pics sont observés : l'un à 8,3 Å et l'autre à 12,1 Å. Cette allure de distribution peut être due à la présence du cation H^+. Par comparaison avec les zéolithes de type FAU Y possédant le même rapport Si/Al, H^+ est plus petit que NH_4^+ et Na^+ donc il peut ainsi permettre aux plus petits pores de devenir accessibles. Même s'il est moins marqué, le pic aux alentours de 12 Å est également présent sur les distributions des zéolithes H Y 15 et H Y 40.

III. Granulométrie

Le tableau 3.3 présente les résultats des surfaces spécifiques externes ($a_{ext.}$), des surfaces spécifiques en volume ($VSSA$), du diamètre équivalent moyen des particules (d_{VSSA}), des percentiles (dv_{10}, dv_{50} et dv_{90}) ainsi que la valeur du span pour les sept zéolithes en poudre.

Les surfaces spécifiques externes représentent de 1 à 12 % des surfaces spécifiques données par Zeolyst (tableau 3.1), ce qui montre la grande microporosité des zéolithes employées.

La poudre de zéolithe H Y 15 possède une $VSSA$ supérieure à 60 $m^2.cm^{-3}$, elle peut donc être considérée comme étant un nanomatériau.

Les valeurs de d_{VSSA} sont comprises entre 0,1 et 0,8 µm ce qui est du même ordre de grandeur que les particules observées par microscopie électronique (paragraphe IV).

Les percentiles permettent de définir le span des poudres analysées. Chaque span est proche ou supérieur à 4 ce qui montre que les poudres sont polydisperses.

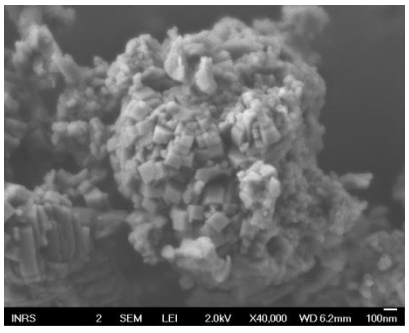
Tableau 3.3 : Résultats granulométrique des zéolithes analysées

Zéolithe	$a_{ext.}$ (m²)	$VSSA$ (m².cm^{-3})	d_{VSSA} (µm)	dv_{10} (µm)	dv_{50} (µm)	dv_{90} (µm)	span (-)
NH_4 MFI 15	23	24,6	0,24	3,2	9,4	35,9	3,5
NH_4 MOR 10	43	44,3	0,14	0,6	6,2	31,2	4,9
NH_4 Y 2,55	10	8,5	0,70	0,7	7,0	57,3	8,1
Na Y 2,55	8	7,6	0,79	0,7	14,4	57,8	4,0
H Y 2,55	52	56,2	0,11	0,7	4,9	22,9	4,6
H Y 15	92	97,5	0,06	0,8	8,8	56,2	6,3
H Y 40	40	40,0	0,15	0,9	10,0	54,3	5,4

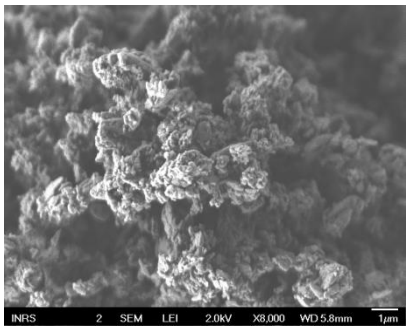
IV.Forme des grains

La structure des zéolithes en poudre a été observée par microscopie électronique à balayage (détails dans le chapitre 2). Les images obtenues pour les zéolithes NH_4 MFI 15, NH_4 MOR 10 et NH_4 Y 2,55 sont présentées dans le tableau 3.4. Les autres faujasites Y possèdent la même structure que la zéolithe NH_4 Y 2,55. Les cristaux des zéolithes MFI et MOR sont de forme cubique et leur taille est comprise entre 0,05 et 0,2 µm. Les cristaux des faujasites sont octaédriques de taille comprise entre 0,5 et 1,0 µm.

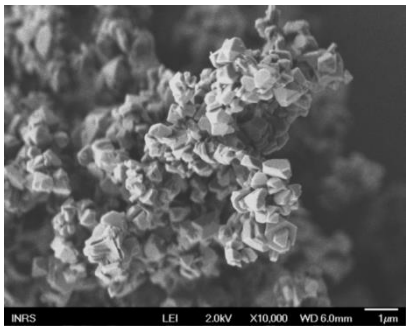
Tableau 3.4 : Images MEB de zéolithes en poudre



NH_4 MFI 15



NH_4 MOR 10



NH_4 Y 2,55

La forme des grains de zéolithes après leur mise en forme a également été analysée. A l'instar du grain de zéolithe Na Y 2,55 de la figure 3.1, les images obtenues montrent que les grains formés ne présentent pas de fissures. La poudre semble donc être suffisamment compressée.

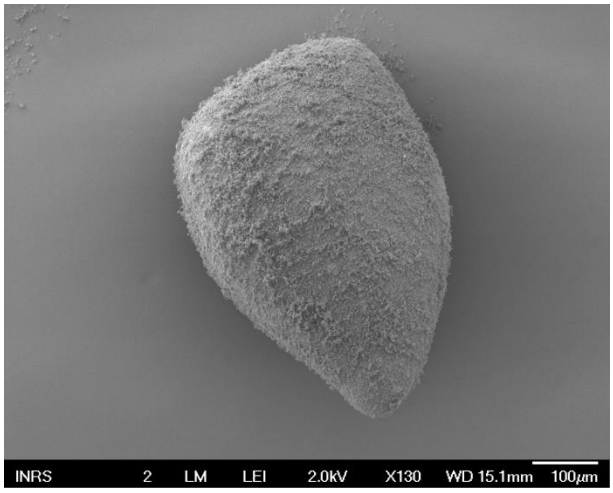


Figure 3.1 : Image MEB d'un grain de zéolithe Na Y 2,55

V. Masse volumique

La masse volumique de chaque adsorbant a été déterminée en utilisant la pycnométrie à hélium (chapitre 2). Le tableau 3.5 détaille la moyenne obtenue suite aux dix mesures de masse volumique effectuées sur chaque échantillon. L'écart-type maximum obtenu est égal à 0,95 % (pour la zéolithe Na Y 2,55).

Tableau 3.5: Masse volumique de chaque zéolithe étudiée

Zéolithe	**Masse volumique ($g.cm^{-3}$)**
NH_4 MFI 15	1,07
NH_4 MOR 10	1,03
NH_4 Y 2,55	0,89
Na Y 2,55	0,95
H Y 2,55	1,08
H Y 15	1,06
H Y 40	1,00

La masse volumique des zéolithes est d'environ 1 $g.cm^{-3}$. Cette valeur semble faible par rapport à la masse volumique habituelle des zéolithes qui est comprise entre 1,5 et 2,0 $g.cm^{-3}$ [113]. Ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption de vapeur d'eau présente dans l'air ambiant, durant l'étape de pesée des échantillons. Le volume poreux accessible par les molécules d'hélium se retrouverait alors réduit d'où un volume d'échantillon surestimé. Ainsi, plus le volume de l'échantillon est élevé, plus la masse volumique est faible.

B. Adsorption des corps purs

Pour les sept zéolithes sélectionnées, l'adsorption des corps purs a été étudiée, soit par manométrie d'adsorption (pour N_2, CO_2 et H_2O), soit par des mesures de fronts percée (pour NO, NO_2 et CO). Les isothermes d'adsorption obtenues par manométrie ont été réalisées avec l'appareil 3Flex de Micromeritics (détails dans le chapitre 2). Cependant, le dispositif ne peut pas fonctionner avec des gaz corrosifs. C'est pourquoi les adsorptions de NO, NO_2 et CO ont été effectuées par fronts de percée à partir du banc d'essai présenté dans le chapitre 2, paragraphe B.

I. Isothermes d'adsorption

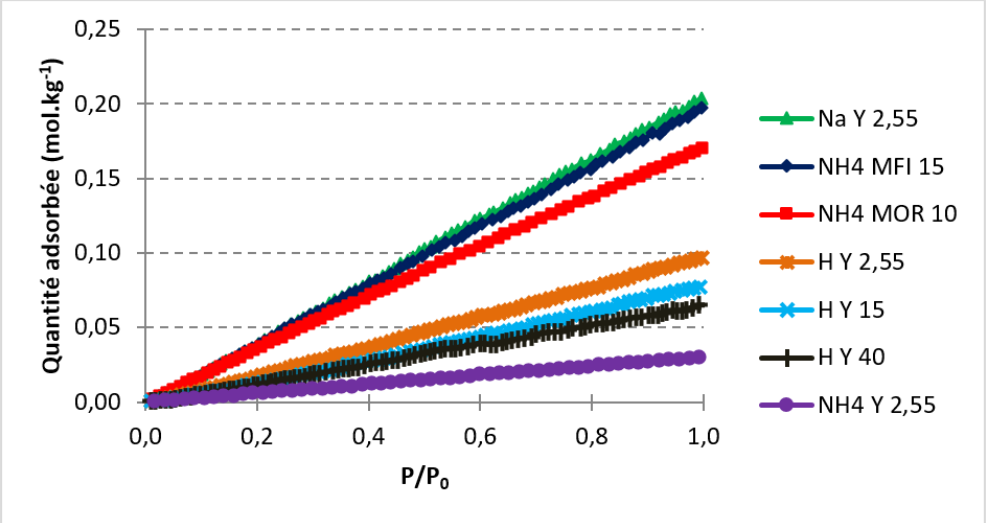
Les isothermes de H_2O sur les sept zéolithes ont été réalisées à 20°C tandis que celles de N_2 et CO_2 ont été effectuées à 30, 50 et 70°C. Ces isothermes à trois températures différentes permettent de calculer la chaleur isostérique d'adsorption des différentes zéolithes vis-à-vis du composé étudié. Celle-ci permet d'évaluer l'interaction entre un adsorbat et un adsorbant. Sa détermination permet ainsi d'estimer les performances du procédé d'adsorption pour la séparation des gaz. Cette grandeur peut être calculée de façon expérimentale ou par modélisation moléculaire avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory – DFT). Pour N_2 et CO_2, les chaleurs isostériques d'adsorption ont donc dans un premier temps été calculées à partir des isothermes expérimentales réalisées à 30, 50 et 70°C. Indépendamment des résultats expérimentaux, ces chaleurs ont également été déterminées par modélisation moléculaire par Mickaël Badawi (Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques – LPCT) et Etienne Hessou (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – LRGP) de l'Université de Lorraine. L'objectif est ainsi de comparer les valeurs obtenues par modélisation aux valeurs expérimentales afin de valider la méthode de calcul par DFT pour éventuellement, utiliser cet outil afin d'étudier l'adsorption des gaz ciblés sur d'autres zéolithes. Seules les chaleurs isostériques d'adsorption des zéolithes de type faujasite ont été déterminées.

1. Azote (N_2)

N_2 étant utilisé comme gaz vecteur lors de mesures en dynamique, il est important de vérifier que ce composé ne s'adsorbe pas, ou de façon négligeable, sur les zéolithes choisies.

a. Expériences

Le graphe 3.2 présente les isothermes d'adsorption de N_2 à 30°C. Les quantités adsorbées sont faibles, surtout pour la zéolithe NH_4 Y 2,55. En effet, pour un même ratio Si/Al égal à 2,55, le cation NH_4^+ permet d'adsorber moins de N_2 que les autres sur la zéolithe FAU Y. Pour le même cation H^+, bien que la différence soit minime, c'est avec une zéolithe plutôt pauvre en aluminium que N_2 est le moins adsorbé. Les zéolithes MFI et MOR sont parmi celles qui adsorbent le plus N_2.



Graphe 3.2 : Isothermes d'adsorption de N_2 à 30°C

Shao *et al.* [114] ont également étudié l'adsorption de N_2 à 30°C sur une zéolithe Na Y dont le rapport Si/Al était égal à 6,4. Pour une pression de 100 kPa, la capacité d'adsorption de la zéolithe était de 0,33 mol.kg^{-1}. Les résultats expérimentaux de cette étude montrent que la zéolithe Na Y 2,55 adsorbe 0,20 mol.kg^{-1} à la même pression (graphe 3.2). Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur ; l'écart obtenu pouvant être expliqué par la différence du volume des pores de la zéolithe Na Y qui est plus élevé dans l'étude de Shao *et al.* [114].

Les isothermes à 30, 50 et 70°C des cinq faujasites (tableau 3.6) ont permis de déterminer les chaleurs isostériques d'adsorption. Deux méthodes peuvent être employées pour déterminer ces valeurs à partir des isothermes d'adsorption : par le modèle de Langmuir ou par la relation de Clausius-Clapeyron.

Modèle de Langmuir :

La chaleur d'adsorption d'un système peut être définie comme étant une fonction de la température et de la quantité adsorbée [115]. Pour cela, le modèle de Langmuir a été utilisé afin de reproduire précisément le phénomène d'adsorption car il est le modèle qui représente le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales :

$$q = q_m \cdot \frac{b \,.\, P}{1 + b \,.\, P} \qquad \text{Équation 3.1 [115]}$$

avec q la quantité adsorbée, q_m la quantité maximale adsorbée, b la constante de Langmuir et P la pression partielle.

La constante de Langmuir s'exprime en fonction de la température :

$$b = b_\infty \,.\, e^{\frac{Q}{R.T}}$$ Équation 3.2 [115]

où :

$$b_\infty = \frac{\propto}{\frac{e^{\frac{E_d}{R.T}}}{\tau_a} \,.\, \sqrt{2\,\pi\,.\,M\,.\,R\,.\,T}}$$ Équation 3.3 [115]

avec b_∞ une constante d'affinité, Q la chaleur d'adsorption, R la constante des gaz parfaits, T la température, α une constante, E_d l'énergie d'activation pour la désorption, τ_a le temps de séjour moyen et M la masse molaire.

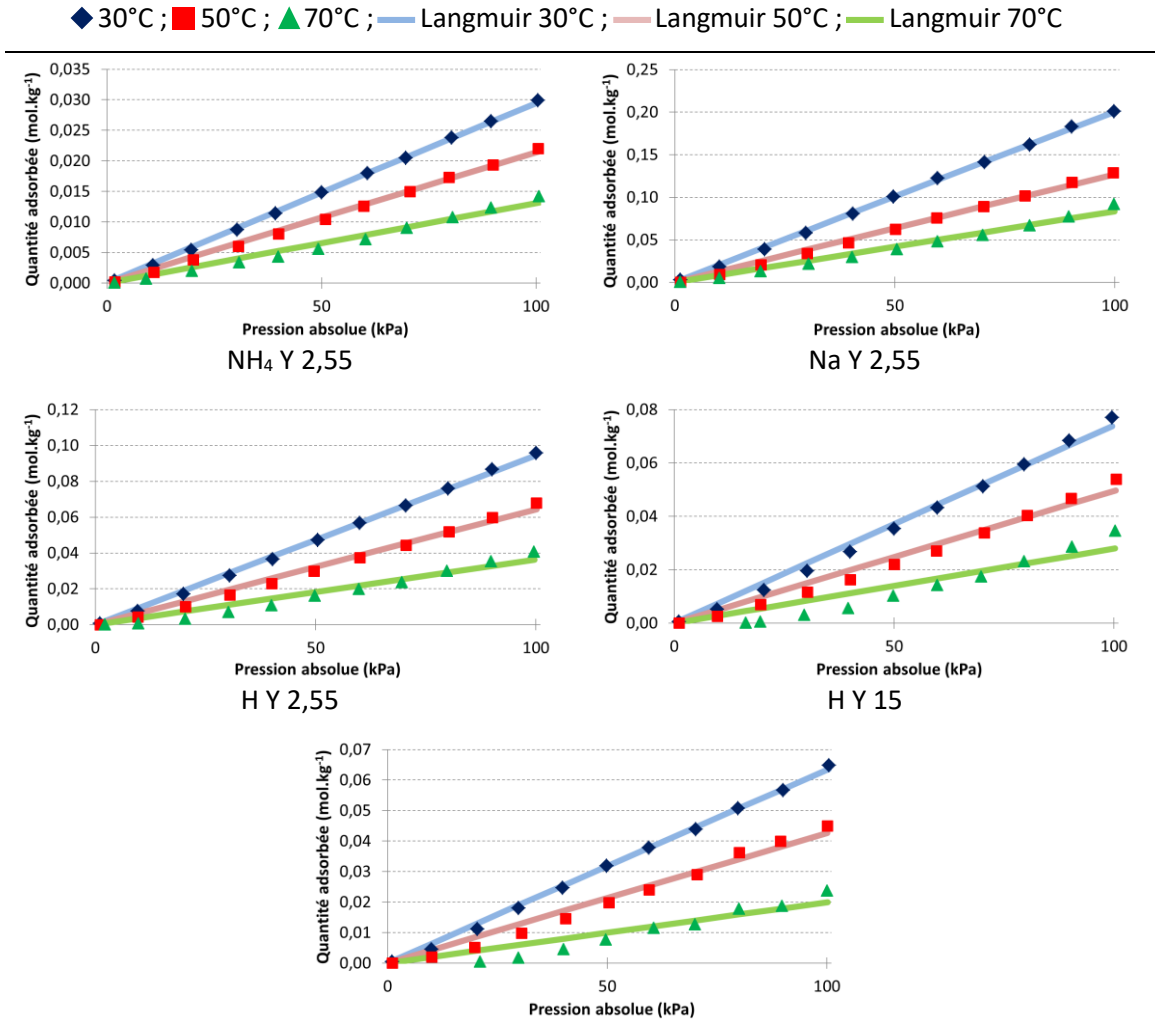
En remplaçant la constante de Langmuir b de l'équation 3.1 par l'équation 3.2 et b_∞ par l'équation 3.3, la relation de Langmuir devient :

$$q = q_m \,.\, \frac{\frac{\propto \,.\, e^{\frac{Q}{R.T}}}{\frac{e^{\frac{E_d}{R.T}}}{\tau_a} \,.\, \sqrt{2\,\pi\,.\,M\,.\,R\,.\,T}} \,.\, P}{1 + \frac{\propto \,.\, e^{\frac{Q}{R.T}}}{\frac{e^{\frac{E_d}{R.T}}}{\tau_a} \,.\, \sqrt{2\,\pi\,.\,M\,.\,R\,.\,T}} \,.\, P}$$ Équation 3.4

Les paramètres q_m, α, Q, E_d et τ_a sont définis par la fonction « Solveur » de Microsoft Excel en utilisant la méthode des moindres carrés afin de faire correspondre les points modélisés aux données expérimentales.

Le tableau 3.6 montre les isothermes d'adsorption obtenues : les symboles représentent les points expérimentaux tandis que les lignes sont le résultat de la modélisation des isothermes à partir de la relation de Langmuir (équation 3.4).

Tableau 3.6 : Isothermes d'adsorption de N_2 sur cinq faujasites à 30, 50 et 70°C



A partir de la relation de Langmuir (équation 3.4) et de l'équation de van't Hoff (équation 3.5), la chaleur isostérique d'adsorption peut en être déduite (équation 3.6) :

$$\frac{q_{st}}{R\,.\,T^2} = -\left(\frac{\partial lnP}{\partial T}\right)_q$$ Équation 3.5 [115]

$$q_{st} = Q + \frac{\delta\,.\,R\,.\,T^2}{1 - \frac{q}{q_m}}$$ Équation 3.6 [115]

avec q_{st} la chaleur isostérique d'adsorption, R la constante des gaz parfaits, T la température, P la pression partielle, q_m la quantité maximale adsorbée, Q la chaleur d'adsorption, δ le coefficient de dilatation thermique à la capacité maximale et q la quantité adsorbée.

Le coefficient de dilatation thermique δ est défini de la façon suivante :

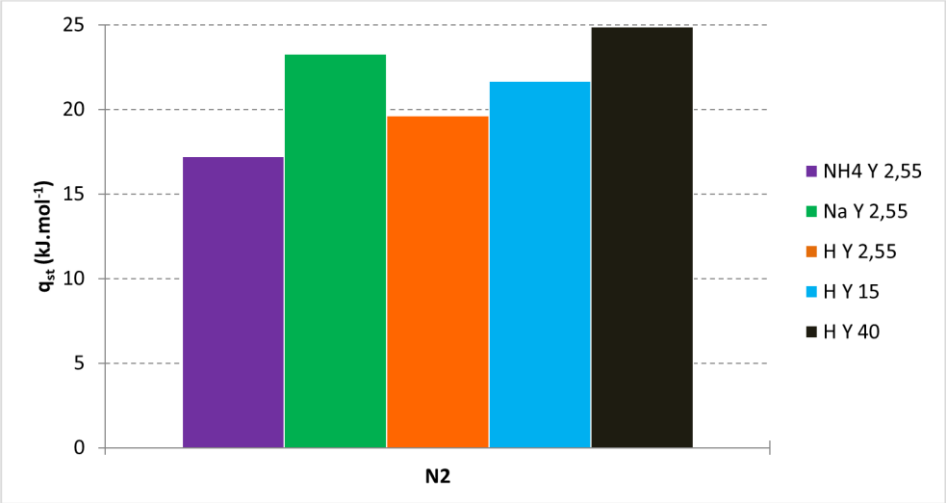
$$\delta = -\frac{1}{q_m}\frac{dq_m}{dT} \qquad \text{Équation 3.7 [115]}$$

d'où

$$ln\, q_m = -\,\delta\,.T + cte \qquad \text{Équation 3.8}$$

La pente de la droite $ln\, q_m = f(T)$ est égale à $-\delta$ ce qui permet d'en déduire la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} (équation 3.6).

Afin d'être comparées aux valeurs obtenues par DFT, les chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 ont été calculées à faible recouvrement, pour q = 0,1 mol.kg^{-1}, et pour une température égale à 50°C (graphe 3.3).



Graphe 3.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à 50°C à partir du modèle de Langmuir

Pour N_2, les chaleurs isostériques d'adsorption sont comprises entre 17 et 25 kJ.mol^{-1}. NH_4 Y 2,55 possède la plus faible valeur tandis que H Y 40 a la plus élevée. Ces valeurs sont inférieures à 50 kJ.mol^{-1} ce qui indique que N_2 est faiblement adsorbé sur les zéolithes considérées [24]. La physisorption est donc le phénomène d'adsorption entre N_2 et les faujasites NH_4 Y, Na Y et H Y.

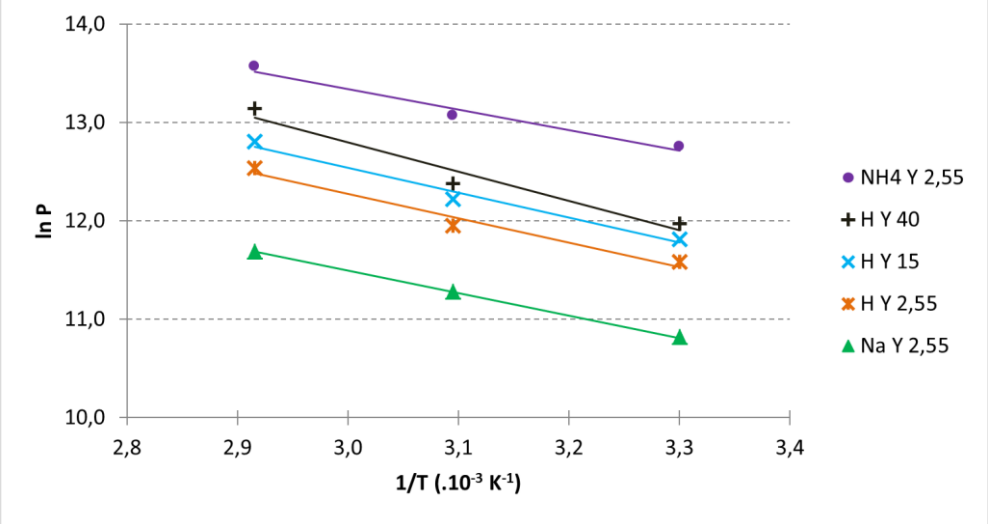
Relation de Clausius-Clapeyron :

La relation de Clausius-Clapeyron s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta H = -R \cdot \frac{\partial lnP}{\partial \frac{1}{T}}\Bigg)_{\theta} \qquad \text{Équation 3.9}$$

avec ΔH l'enthalpie d'adsorption, R la constante des gaz parfaits, P la pression, T la température et θ le taux de recouvrement, qui est le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre q et la quantité maximale adsorbée q_m.

Afin de comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus par DFT, qui sont déterminés à faible taux de recouvrement, q a été fixé égal à 0,1 mol.kg^{-1}.
Les droites obtenues en traçant lnP en fonction de $\frac{1}{T}$, appelées isostères, montrent que les enthalpies d'adsorption sont indépendantes de la température (graphe 3.4).

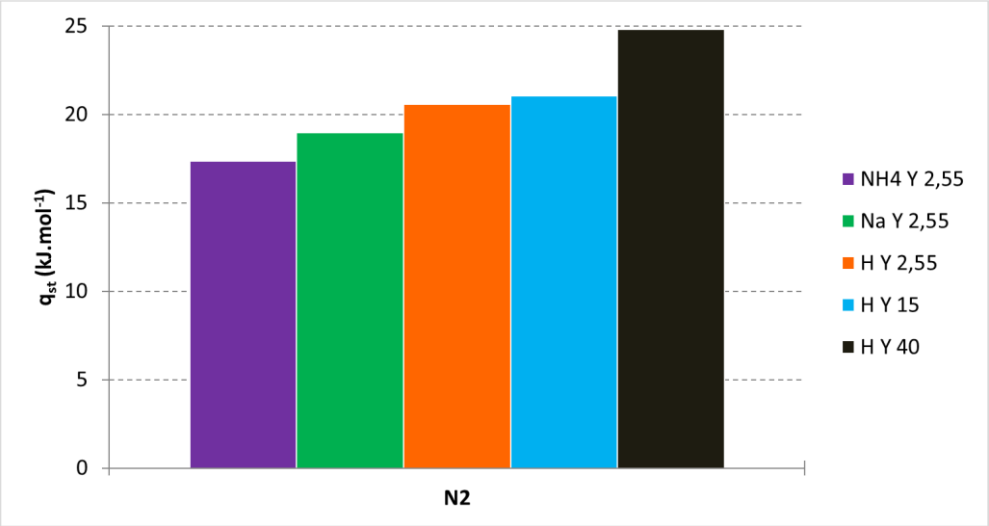


Graphe 3.4 : Isostères d'adsorption de N_2 pour les cinq faujasites

La pente des droites $lnP = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de calculer $\frac{-\Delta H}{R}$ puis d'en déduire ΔH. La chaleur isostérique d'adsorption est définie comme étant l'opposé de l'enthalpie d'adsorption [116, 117] :

$$q_{st} = -\Delta H \qquad \text{Équation 3.10 [116, 117]}$$

Le graphe 3.5 présente les résultats des chaleurs isostériques d'adsorption calculées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron et des isothermes expérimentales.



Graphe 3.5 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron

Les chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 sont comprises entre 17 et 25 kJ.mol^{-1}. NH_4 Y 2,55 est la faujasite qui a la plus faible chaleur isostérique tandis que H Y 40 est celle qui a la plus élevée. En théorie, à faible recouvrement, c'est donc la zéolithe NH_4 Y qui adsorbe le moins de N_2.

Comparaison des deux méthodes expérimentales :

Le tableau 3.7 recense les résultats des chaleurs isostériques d'adsorption calculées à faible recouvrement à partir de la méthode de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron. Les deux approches donnent des résultats similaires pour les faujasites NH_4 Y et H Y (écart relatif maximum égal à 4,6 %). Un écart plus important est observé entre les deux méthodes de calcul pour la zéolithe Na Y avec une différence de 4,3 kJ.mol^{-1}. Cet écart pourrait être réduit en réalisant une isotherme a une autre température afin d'optimiser la valeur du coefficient de dilatation thermique utilisé dans la relation de Langmuir.

Tableau 3.7 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à partir du modèle de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	**q_{st} (kJ.mol^{-1})**		**Ecart relatif (%)**
	Langmuir	**Clausius-Clapeyron**	
NH_4 Y 2,55	17,22	17,35	0,8
Na Y 2,55	23,27	18,96	22,7
H Y 2,55	19,61	20,56	4,6
H Y 15	21,66	21,04	3,0
H Y 40	24,90	24,80	0,4

b. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire par DFT est l'une des méthodes les plus efficaces pour décrire le procédé d'adsorption dans les zéolithes [115, 117, 118]. Cette méthode permet de déterminer avec précision les enthalpies d'adsorption de différentes molécules au sein des zéolithes. En effet, les enthalpies d'adsorption déterminées par DFT pour des alcanes dans différentes zéolithes (FAU, ZSM-5, BEA, MOR ou CHA) sont en accord avec celles calculées à partir de résultats expérimentaux [119–121]. Ainsi, afin de sélectionner la nature du cation compensateur sans multiplier les mesures, la DFT a été utilisée pour différents objectifs comme par exemple la capture de H_2S [122–124], de CO_2 [118, 125] ou encore d'espèces iodées [126, 127]. Dans les études citées, un important effet de la nature du cation compensateur de charge a été mis en évidence.
L'objectif est ici de valider la méthode de calcul utilisée afin d'étudier la sélectivité de zéolithes FAU contenant d'autres cations compensateurs de charge vis-à-vis des composés gazeux ciblés. Pour cela, la DFT a été employée afin de déterminer les chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 et CO_2 sur plusieurs zéolithes de type FAU Y.

La faujasite purement siliceuse à réseau cristallin cubique de formule $Si_{192}O_{384}$ (576 atomes), dont les paramètres de maille sont égaux à 25,028 Å, a été utilisée pour modéliser les zéolithes [128, 129]. Afin de réduire les temps de calculs, un système rhomboédrique contenant 144 atomes a été employé. Les paramètres de maille sont égaux à 17,3432 Å, les angles à 60° et le volume des cellules est de 3688,68 $Å^3$. La figure 3.2 présente la modélisation de la faujasite. Une cellule contient deux supercages et huit fenêtres hexagonales qui relient les cages sodalites aux supercages.

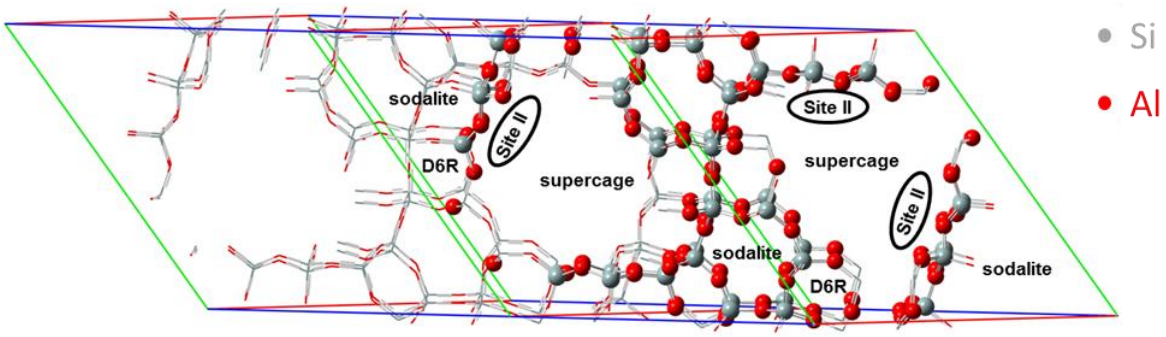


Figure 3.2 : Modèle périodique de la zéolithe FAU

Afin de modéliser la zéolithe H Y, le modèle 49 de Sastre a été utilisé. Pour un rapport Si/Al égal à 2,4, la formule de maille est $H_{14}Si_{34}Al_{14}O_{96}$. Les paramètres de maille de cette cellule sont égaux à 17,7073 Å avec des angles de 61,341°. Les atomes d'hydrogène sont distribués parmi les trois types de cages de la structure faujasite. Les fenêtres hexagonales du modèle 49 peuvent contenir de 1 à 4 groupes OH.

Les calculs DFT ont été réalisés en utilisant le logiciel de simulation « Vienna Ab initio Simulation Package » (VASP). Le principe de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [130] et de Kohn et Sham [131]. L'approximation du gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation – GGA) permet de prendre en compte la variation de la densité électronique. Afin de mener à bien les calculs, la méthode de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [132], qui repose sur des principes de mécanique quantique, a été employée. Les interactions électron-ion ont été décrites en utilisant la méthode de projection d'onde augmentée (Projector Augmented Wave – PAW) établie par Blöchl [133, 134]. Les équations de Kohn-Sham [131] ont été résolues jusqu'à ce que la solution converge avec une précision de 10^{-7} eV [135]. L'énergie de coupure a été fixée à 450 eV ce qui correspond à un bon compromis entre la puissance de calcul nécessaire et la précision des résultats. Dans les calculs, une fonction de lissage gaussien a été établie à 0,1 eV afin d'améliorer la convergence de l'énergie totale.

Afin de décrire correctement l'adsorption de molécules, les forces de dispersion doivent être prises en considération, ce qui n'est pas le cas dans la méthode PBE. En effet, ces forces jouent un rôle important dans l'interaction entre les molécules et un matériau adsorbant et jusqu'à 90 % de l'énergie d'adsorption peut être due à ces forces [121, 136]. Parmi les méthodes d'évaluation de l'énergie de dispersion, deux ont été sélectionnées : la méthode D2 et la méthode Tkatchenko-Scheffler/HIrshfeld (TS/HI). La méthode D2 de Grimme [137, 138] se base sur des calculs de chimie quantique réalisés sur des molécules modèles où les coefficients sont définis pour chaque atome indépendamment du système chimique. La méthode TS/HI est une amélioration du principe de Tkatchenko-Scheffer (TS) [139] dans lequel les coefficients de dispersion sont calculés à partir du volume réellement occupé par un atome dans un système. Le principe TS utilise comme référence des atomes neutres ce qui le rend peu adapté pour des systèmes ioniques [139, 140]. La méthode TS/HI de Hirshfeld [141] permet de prendre en compte l'ionicité du système en utilisant différents états d'ionisation pour les atomes de référence [141, 142]. Les deux méthodes, D2 et TS/HI, ont été utilisées et comparées.

L'adsorption de N_2 a été étudiée sur les faujasites NH_4 Y, Na Y et H Y en utilisant les méthodes de modélisation moléculaire PBE D2 et PBE TS/HI. Dans un premier temps, les énergies d'interactions de N_2 ont été définies à 0 K (tableau 3.8). Les deux méthodes de calculs donnent des valeurs similaires avec un écart maximum de 2 kJ.mol^{-1}. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Sung *et al.* [143] qui obtiennent une énergie d'interaction de -18 kJ.mol^{-1} concernant l'adsorption de N_2 sur la zéolithe Na Y. Le signe négatif des enthalpies montre que le procédé d'adsorption est exothermique [115].

Tableau 3.8 : Énergies d'interactions de N_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 0 K et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	$\Delta E_{int.}$ (kJ.mol^{-1})		Ecart relatif (%)
	PBE D2	PBE TS/HI	
NH_4 Y 2,55	-19,4	-21,0	8,2
Na Y 2,55	-24,4	-23,2	3,3
H Y 2,55	-23,2	-22,0	5,2

Afin de pouvoir comparer les résultats de modélisations moléculaires aux résultats expérimentaux, il est nécessaire de se rapprocher des conditions expérimentales en prenant en compte l'effet de la température. Pour cela, les enthalpies d'adsorption de N_2 ont été calculées à 50°C (tableau 3.9). Les valeurs déterminées sont supérieures de 2 à 5 kJ.mol^{-1} par rapport à celles obtenues à 0 K. Chebbi *et al.* [129] ont également observé que les enthalpies d'adsorption entre 25 et 250°C étaient supérieures aux énergies d'interactions à 0 K (différence de 4 à 10 kJ.mol^{-1}) sur la zéolithe Ag Y pour l'adsorption de CO, NO, H_2O, I_2 et CH_3I.

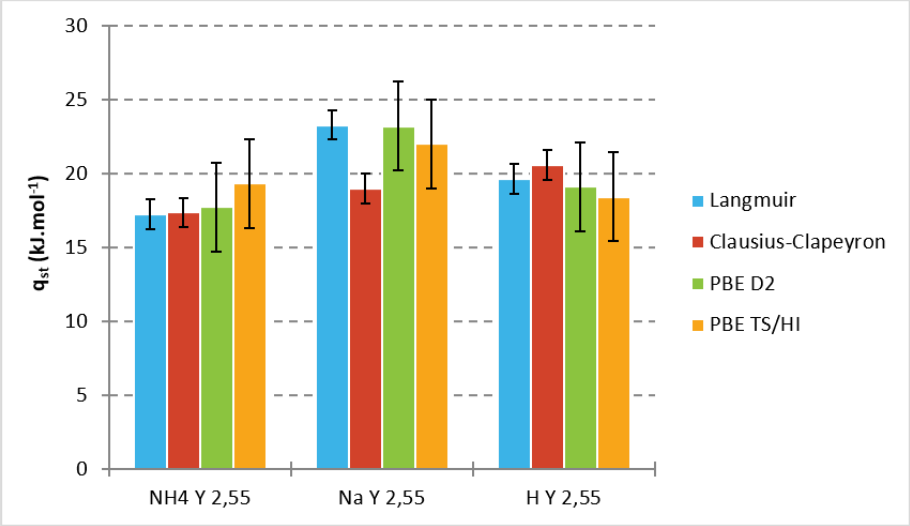
Tableau 3.9 : Enthalpies d'adsorption de N_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	ΔH (kJ.mol^{-1})		Ecart relatif (%)
	PBE D2	PBE TS/HI	
NH_4 Y 2,55	-17,7	-19,3	9,0
Na Y 2,55	-23,2	-22,0	5,2
H Y 2,55	-19,6	-17,7	9,7

c. Comparaison des résultats

Les chaleurs isostériques d'adsorption obtenues par DFT à partir de l'équation 3.10 sont comparées à celles définies à partir des isothermes expérimentales pour N_2 (graphe 3.6).

Les résultats expérimentaux et déterminés par DFT sont en accord puisque, au maximum, la différence est de 4,3 kJ.mol^{-1} (entre les méthodes PBE D2 ou Langmuir et Clausius-Clapeyron pour la zéolithe Na Y 2,55). Les méthodes de modélisation moléculaire utilisées décrivent bien le phénomène d'adsorption, elles peuvent donc être employées afin d'estimer les capacités d'adsorption d'autres composés sur les zéolithes de type faujasite.

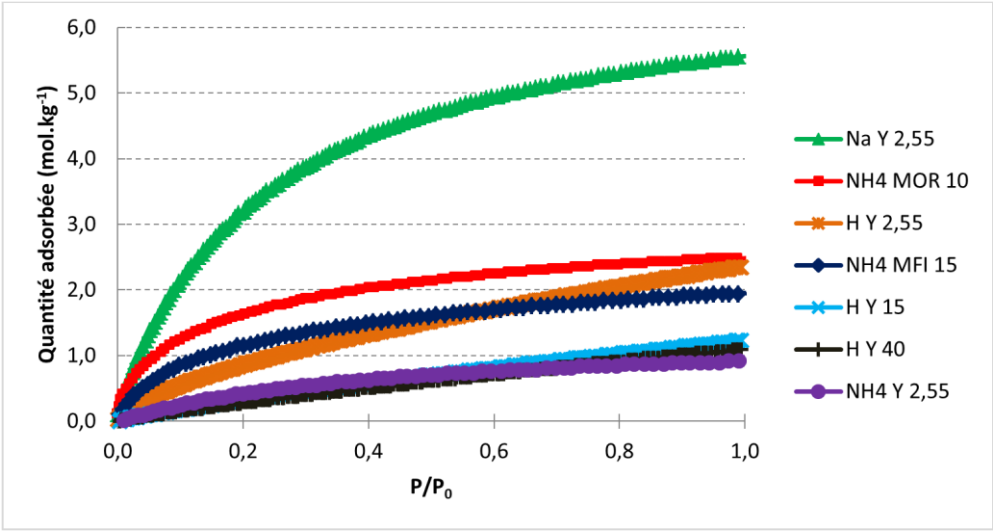


Graphe 3.6 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 à 50°C obtenues expérimentalement ou par DFT

2. Dioxyde de carbone (CO_2)

a. Expériences

Le graphe 3.7 présente les isothermes d'adsorption de CO_2 à 30°C. Ces isothermes sont de type I, caractéristiques des matériaux microporeux. Pour $P/P_0 = 0,1$ (ce qui correspond à la concentration moyenne de CO_2 dans l'échappement diesel), la zéolithe Na Y 2,55 est celle qui adsorbe la plus grande quantité de CO_2 dans ses pores tandis que, pour un même ratio Si/Al, NH_4 Y est celle qui en adsorbe le moins. Parmi les zéolithes H Y, plus le ratio Si/Al est élevé, moins la zéolithe adsorbe CO_2.



Graphe 3.7 : Isothermes d'adsorption de CO_2 à 30°C

Le tableau 3.10 permet de comparer les résultats obtenus expérimentalement à ceux de la littérature dans des conditions opératoires similaires.

Pour la zéolithe MFI, les paramètres expérimentaux des deux études sont identiques. L'écart entre les quantités adsorbées de CO_2 peut s'expliquer par la technique d'analyse qui est différente. Wilson [144] a utilisé la gravimétrie, plus précise pour des pressions élevées (supérieures à 101,3 kPa), tandis que les isothermes d'adsorption de CO_2 du graphe 3.7 ont été réalisées par manométrie.

Concernant la zéolithe MOR, Hernández-Huesca *et al.* [145] ont étudié l'adsorption de CO_2 à 27°C sur une mordenite naturelle. La quantité de CO_2 adsorbée sur la zéolithe naturelle est équivalente à celle obtenue sur NH_4 MOR 10.

Plusieurs études traitent de l'adsorption de CO_2 sur la zéolithe Na Y. Harlick et Tezel [146] ont travaillé avec la même zéolithe que celle utilisée dans cette étude. Malgré une température d'adsorption de 22°C, la quantité de CO_2 adsorbée est plus faible que celle obtenue à 30°C. Cependant, les échantillons n'ont pas été préparés de la même manière ce qui peut expliquer cette différence. Au cours de cette étude, les échantillons ont été mis sous vide et chauffés à 200°C tandis que Harlick et Tezel [146] expliquent avoir uniquement chauffé leur échantillon à 200°C pendant 12 h. L'étape de mise sous vide de l'échantillon rend les pores plus accessibles pour CO_2 et améliore ainsi les capacités d'adsorption de la zéolithe. Shao *et al.* [114] ont étudié l'adsorption de CO_2 à 30°C mais avec une zéolithe Na Y dont le rapport Si/Al était égal à 6,4. La capacité d'adsorption est du même ordre de grandeur que celle obtenue au cours de ce travail avec la zéolithe Na Y 2,55.

Harlick et Tezel [146] ont aussi travaillé avec la zéolithe H Y. Comme précédemment, la quantité de CO_2 adsorbée sur leur échantillon est inférieure à celle obtenue dans cette étude ce qui peut être expliqué par la préparation différente des échantillons.

Tableau 3.10 : Comparaisons des résultats obtenus expérimentalement avec la littérature

Zéolithe	Référence	Cation	Rapport Si/Al	Température (°C)	Pression (kPa)	Quantité adsorbée (mol.kg^{-1})
MFI	Graphe 3.7	NH_4^+	15	30	101,5	2,0
	Wilson [144]				101,3	1,7
MOR	Graphe 3.7	NH_4^+	10	30	23,7	1,7
	Hernández-Huesca *et al.* [145]	-	4,17 ≤ Si/Al ≤ 5,0	27	23,3	1,8
Y	Graphe 3.7	Na^+	2,55	30	100,5	5,5
	Harlick et Tezel [146]		2,55	22	101,3	4,0
	Shao *et al.* [114]		6,4	30	100,0	4,7
	Graphe 3.7	H^+	2,55	30	100,8	2,3
	Harlick et Tezel [146]			22	101,3	1,1

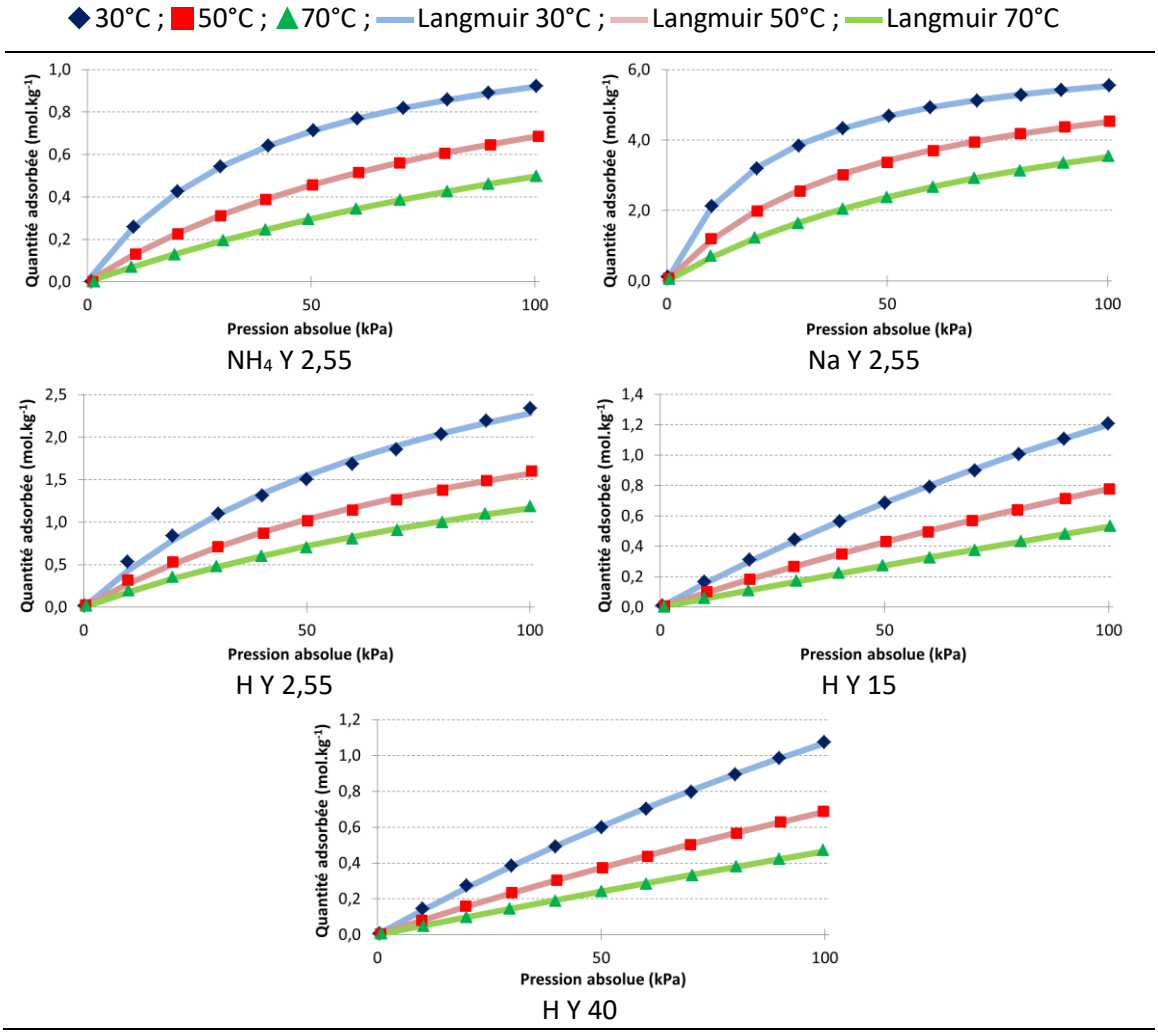
Même si de petits écarts peuvent parfois être observés entre les résultats expérimentaux obtenus et ceux de la littérature, ils sont tout de même du même ordre de grandeur. Cette comparaison permet de montrer la robustesse des résultats obtenus par manométrie d'adsorption en utilisant l'appareil 3Flex de Micromeritics.

Comme pour N_2, les chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 ont été déterminées par le modèle de Langmuir et à partir de la relation de Clausius-Clapeyron.

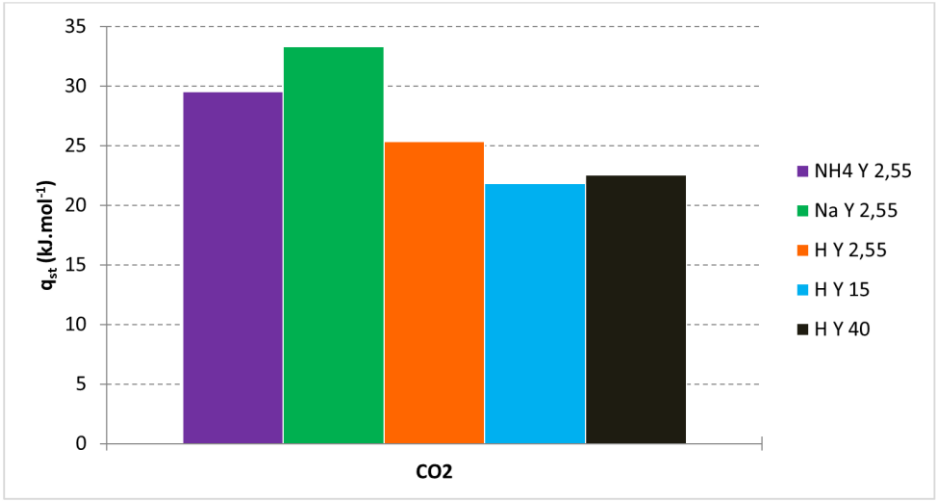
Modèle de Langmuir :

Le Tableau 3.11 montre les isothermes d'adsorption de CO_2 à 30, 50 et 70°C : les symboles représentent les points expérimentaux tandis que les lignes sont le résultat de la modélisation des isothermes à partir de l'équation 3.6.

Tableau 3.11 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur cinq faujasites à 30, 50 et 70°C



Le graphe 3.8 présente les chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 obtenues à 50°C pour q égal à 0,1 mol.kg^{-1} pour les cinq faujasites.

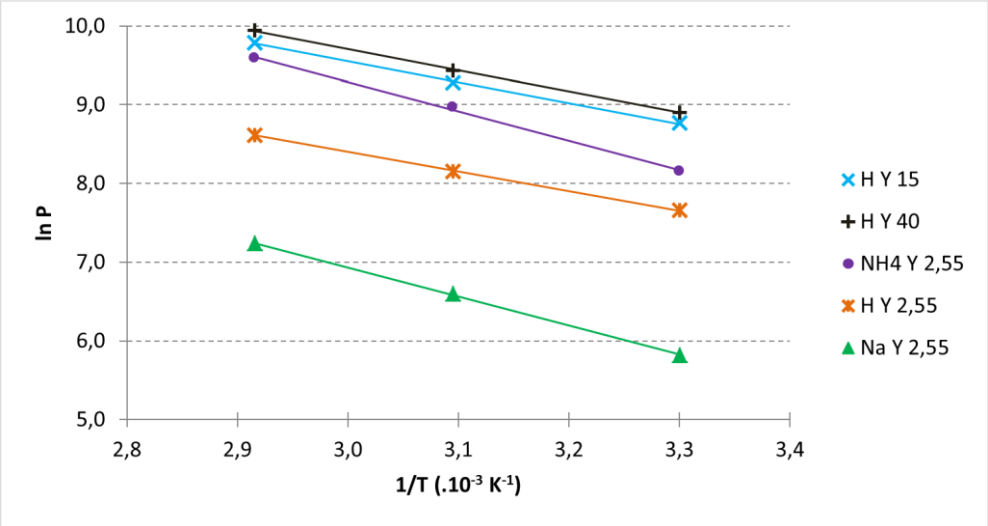


Graphe 3.8 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à 50°C à partir du modèle de Langmuir

Pour CO_2, les chaleurs isostériques d'adsorption varient de 21 kJ.mol^{-1} pour H Y 2,55 à 33 kJ.mol^{-1} pour la zéolithe Na Y 2,55. Comme pour N_2, ces valeurs sont inférieures à 50 kJ.mol^{-1} donc l'adsorption de CO_2 sur les faujasites NH_4 Y, Na Y et H Y est caractérisée par de la physisorption [24].

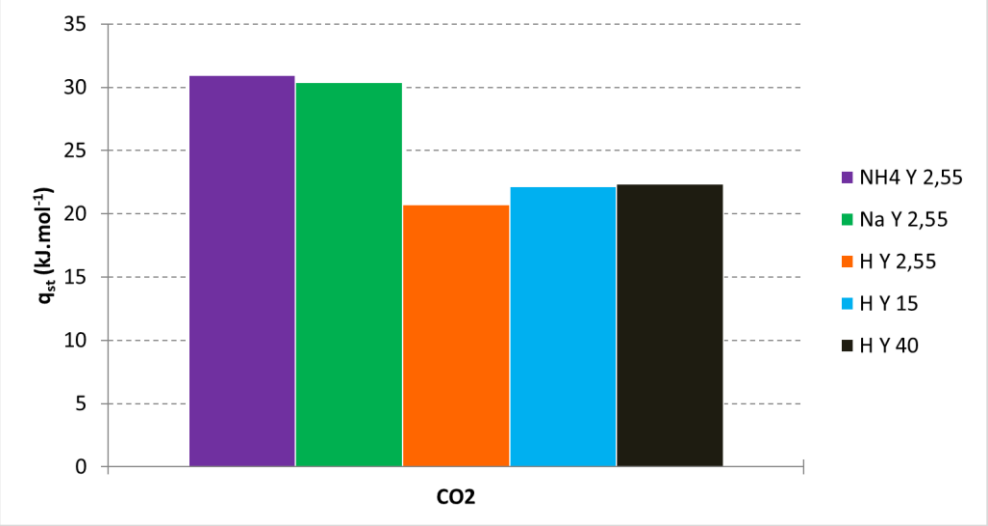
Relation de Clausius-Clapeyron :

Les isostères de CO_2 obtenues en traçant lnP en fonction de $\frac{1}{T}$ pour q égal à 0,1 mol.kg^{-1} sont présentées par le graphe 3.9.



Graphe 3.9 : Isostères d'adsorption de CO_2 pour les cinq faujasites

Le graphe 3.10 présente les résultats des chaleurs isostériques d'adsorption calculées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron et des isothermes expérimentales.



Graphe 3.10 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron

Les chaleurs isostériques d'adsorption sont comprises entre 20,5 et 31,5 kJ.mol^{-1}. La faujasite H Y 2,55 est la zéolithe qui a la plus petite chaleur isostérique et NH_4 Y 2,55 la plus élevée.

Comparaison des deux méthodes expérimentales :

Le tableau 3.12 recense les résultats des chaleurs isostériques d'adsorption calculées à faible recouvrement à partir de la méthode de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron pour CO_2. Mis à part pour la zéolithe H Y 2,55 ; les deux approches donnent des résultats similaires puisque, au maximum, l'écart relatif entre les deux techniques et de l'ordre de 10 %. Les zéolithes de type faujasite sont celles ayant les plus faibles chaleurs isostériques d'adsorption.

Tableau 3.12 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à partir du modèle de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	q_{st} (kJ.mol^{-1})		Ecart relatif (%)
	Langmuir	Clausius-Clapeyron	
NH_4 Y 2,55	29,52	30,96	4,6
Na Y 2,55	33,33	30,39	9,7
H Y 2,55	25,32	20,71	22,2
H Y 15	21,81	22,17	1,6
H Y 40	22,52	22,36	0,7

b. Modélisation moléculaire

Comme pour N_2, les énergies d'interactions de CO_2 ont dans un premier temps été définies à 0 K en utilisant les méthodes de modélisation moléculaire PBE D2 et PBE TS/HI (tableau 3.13). Les deux méthodes de calculs donnent des valeurs similaires avec un écart maximum de 8 kJ.mol^{-1}. Pour l'adsorption de CO_2 sur la zéolithe Na Y, les résultats de Thang *et al.* [120] concordent puisqu'ils ont obtenus une valeur d'énergie d'interaction d'environ -42 kJ.mol^{-1} avec la méthode PBE D2.

Tableau 3.13 : Énergies d'interactions de CO_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 0 K et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	$\Delta E_{int.}$ (kJ.mol^{-1})		Ecart relatif (%)
	PBE D2	PBE TS/HI	
NH_4 Y 2,55	-38,5	-37,3	3,1
Na Y 2,55	-49,5	-41,3	16,6
H Y 2,55	-48,8	-43,7	10,5

Les enthalpies d'adsorption de CO_2 ont ensuite été calculées à 50°C (tableau 3.14). Elles sont supérieures de 1 à 4 kJ.mol^{-1} par rapport aux enthalpies déterminées à 0°K.

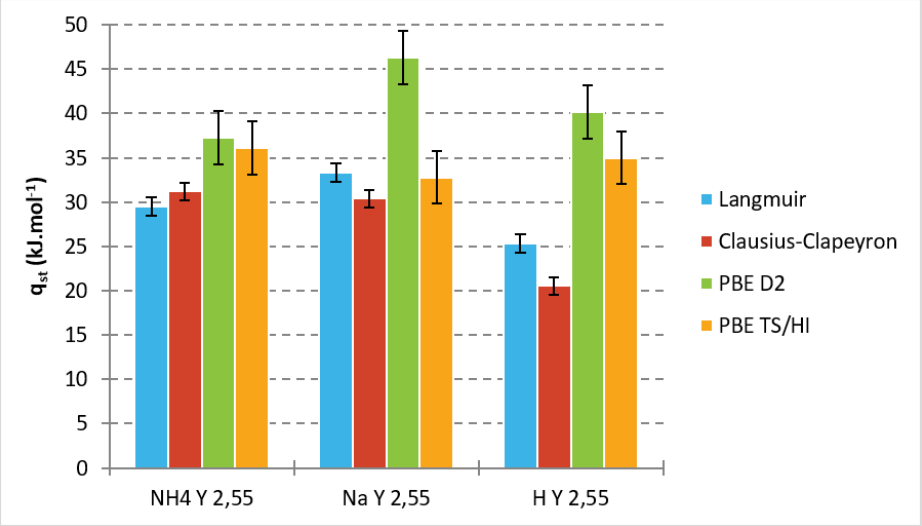
Tableau 3.14 : Enthalpies d'adsorption de CO_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes

Zéolithe	ΔH (kJ.mol^{-1})		Ecart relatif (%)
	PBE D2	PBE TS/HI	
NH_4 Y 2,55	-37,3	-36,1	3,2
Na Y 2,55	-46,3	-38,1	17,8
H Y 2,55	-46,0	-40,2	12,6

c. Comparaison des résultats

Les enthalpies d'adsorption obtenues par DFT sont comparées aux chaleurs isostériques d'adsorption définies à partir des isothermes expérimentales pour CO_2 (graphe 3.11).

Pour la zéolithe NH_4 Y 2,55, les résultats obtenus par les deux méthodes PBE concordent avec les valeurs expérimentales. Concernant Na Y 2,55, la méthode PBE TS/HI donne une chaleur isostérique proche des résultats expérimentaux avec une différence de 7,5 kJ.mol^{-1} tandis qu'une différence d'environ 16 kJ.mol^{-1} est observée avec la méthode PBE D2. Pour la zéolithe H Y 2,55, les écarts sont plus importants et peuvent atteindre jusque 25 kJ.mol^{-1}. Hormis pour cette dernière zéolithe pour laquelle les écarts sont élevés, la méthode PBE TS/HI permet de prédire l'adsorption de CO_2.



Graphe 3.11 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 à 50°C obtenues expérimentalement ou par DFT

3. Vapeur d'eau (H_2O)

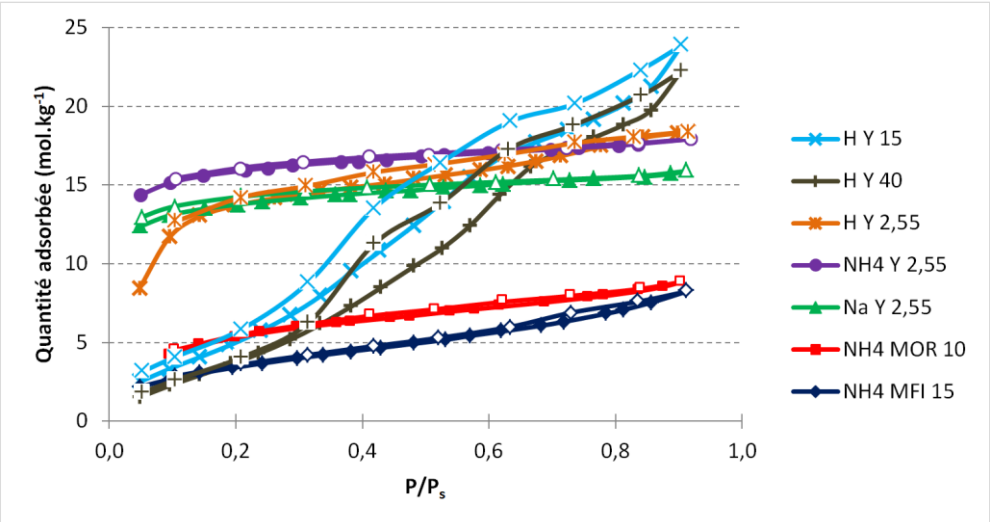
Le graphe 3.12 présente les isothermes d'adsorption de H_2O à 20°C. Les symboles pleins correspondent aux points obtenus lors de la phase d'adsorption tandis que les symboles évidés sont ceux obtenus lors de la phase de désorption.

Pour l'adsorption de H_2O, trois zones peuvent être distinguées en fonction de la valeur de P/P_s (graphe 3.12) :

- Pour $P/P_s < 0,3$, les zéolithes ayant un faible rapport Si/Al sont celles qui adsorbent le plus H_2O. Cette tendance concorde bien avec le fait que plus la zéolithe est riche en aluminium, plus elle est hydrophile [57].
- Pour $0,3 < P/P_s < 0,6$, les zéolithes H Y 15 et H Y 40, qui sont hydrophobes à basse pression, adsorbent plus de vapeur d'eau que les zéolithes MFI et MOR mais moins que les zéolithes faujasites Y dont le ratio Si/Al est égal à 2,55.
- Lorsque $P/P_s > 0,6$, les zéolithes H Y 15 et H Y 40 ont les capacités d'adsorption les plus importantes parmi les sept zéolithes étudiées.

Dans le domaine d'étude, c'est-à-dire pour des pressions partielles de l'ordre de 0,2, ce sont les zéolithes à plus grand rapport Si/Al qui adsorbe le moins d'eau [147].

Concernant la désorption de H_2O, les zéolithes H Y 15 et H Y 40 présentent une hystérèse marquée ce qui traduit une condensation capillaire dans les pores. Ces zéolithes possèdent un rapport Si/Al élevé et ont une surface spécifique importante (tableau 3.1). Elles présentent également un grand volume et une surface de pores élevés comparés aux autres zéolithes (tableau 3.2). Ces caractéristiques physiques des zéolithes H Y 15 et H Y 40 peuvent expliquer la présence d'hystérèse lors de la désorption de H_2O.



Graphe 3.12 : Isothermes d'adsorption de H_2O à 20°C

II. Fronts de percée

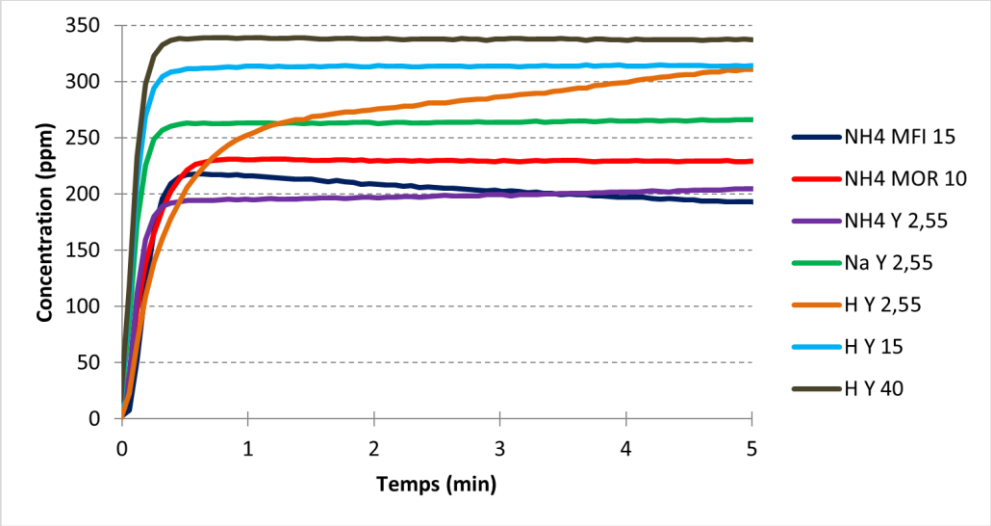
Les fronts de percée de NO, NO_2 et CO ont été réalisés à 30°C en utilisant 2 g de zéolithe sous forme de grains. Pour chacun des fronts, le gaz vecteur est composé de N_2 et de 8,5 % d'O_2. La concentration d'O_2 choisie est représentative des concentrations moyennes présentes dans les gaz d'échappement diesel des engins non routiers ; il en est de même pour NO, NO_2 et CO (détails dans le Chapitre 1). Les fronts de percée représentent le suivi de la concentration en sortie de réacteur en fonction du temps. Les temps de claquage $t_{c_{exp.}}$ indiqués sont ceux durant lesquels la concentration de sortie est inférieure à 2 ppm pour NO et NO_2 et 20 ppm pour CO.

Dans les paragraphes suivants, les termes faisant référence à l'adsorption sont peu employés. En effet, il est probable que des réactions chimiques se produisent lors du passage du gaz dans les zéolithes [64, 151–154]. Dans ce cas, une partie du composé étudié réagit afin de former un autre produit tandis que l'autre partie est véritablement adsorbée au sein de la zéolithe. Pour éviter d'évoquer le phénomène d'adsorption à tort, les composés pris en considération sont donc dits « retenus » dans la zéolithe. Le terme « retenu » prend alors en compte la partie adsorbée et la partie transformée en un autre composé. Les réactions chimiques envisagées sont détaillées dans le chapitre 4 [64, 151–154].

1. Monoxyde d'azote (NO)

La concentration de NO présente dans le gaz vecteur est de 350 ppm. Le graphe 3.13 expose les fronts de percée de chacune des zéolithes étudiées. Ces fronts ont été obtenus en soustrayant le temps de séjour aux courbes de percée brutes.

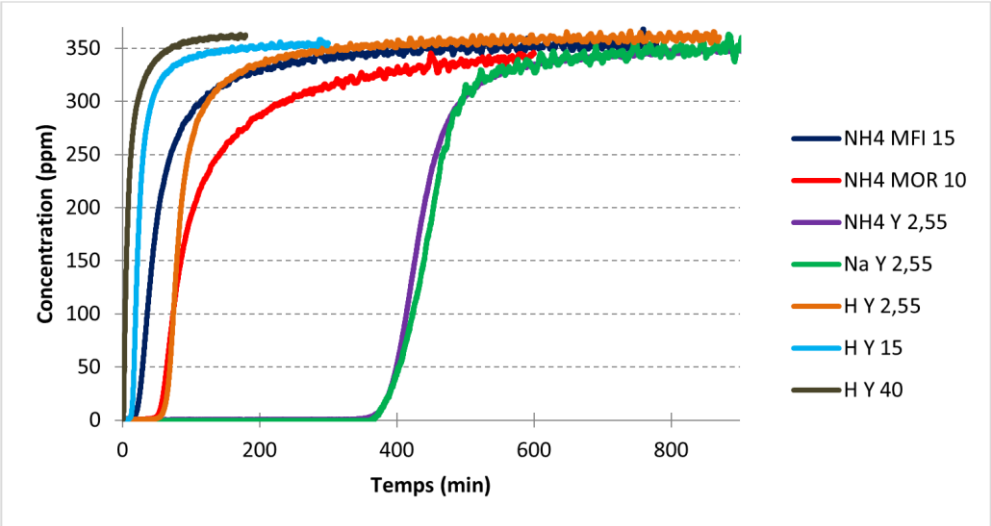
Quelle que soit la zéolithe considérée, la concentration de sortie de NO est immédiatement supérieure à 2 ppm. Le temps de claquage de NO n'est donc pas quantifiable puisque la percée est instantanée. A l'équilibre, la concentration de NO n'est pas égale à la concentration d'entrée. Ceci se vérifie notamment pour les zéolithes ayant NH_4^+ ou Na^+ comme cation compensateur de charge. Ces zéolithes permettent une diminution d'environ 45 % de la concentration de sortie de NO malgré un temps de percée très faible. Il est ainsi envisageable d'utiliser ces zéolithes afin d'abaisser la concentration de NO dans un environnement si toutefois sa consommation n'engendre pas de produits incompatibles avec les objectifs initiaux. C'est pourquoi, afin de comprendre les mécanismes permettant la diminution de NO, son étude a été poursuivie.



Graphe 3.13 : Fronts de percée de NO au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2

2. Dioxyde d'azote (NO_2)

La concentration de NO_2 en entrée est de 350 ppm. Le graphe 3.14 présente les fronts de percée de NO_2 et le tableau 3.15 indique le temps de claquage et la quantité de NO_2 retenue pour chacune des zéolithes étudiée. Celles qui retiennent le mieux NO_2 sont les zéolithes NH_4 Y 2,55 et Na Y 2,55. En effet, elles sont capables de retenir ce composé pendant environ 6 h dans les conditions expérimentales étudiées. Les autres zéolithes retiennent beaucoup moins bien NO_2 ; leur temps de claquage étant inférieur à 1 h. Parmi les zéolithes ayant le même rapport Si/Al, ce sont donc les cations NH_4^+ et Na^+ qui permettent une meilleure capture de NO_2. Pour un même cation H^+ présent dans la zéolithe Y, plus le rapport Si/Al est faible, plus la zéolithe retient NO_2.



Graphe 3.14 : Fronts de percée de NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2

Les temps de claquage et les quantités de NO_2 retenues sont détaillés dans le tableau 3.15. Les zéolithes NH_4 Y 2,55 et Na Y 2,55 sont les zéolithes qui en retiennent le plus avec respectivement 3,69 et 3,73 mol.kg^{-1}.

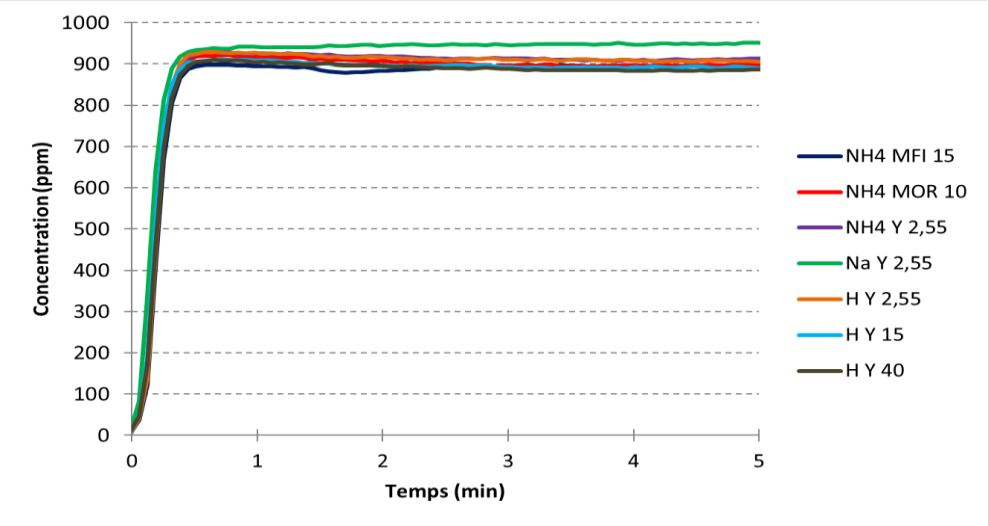
Tableau 3.15 : Temps de claquage et quantités de NO_2 retenues suite à l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2

Zéolithe	$t_{c_{exp.}}$ (min)	NO_2 retenu (mol.kg^{-1})
NH_4 MFI 15	15	0,60
NH_4 MOR 10	40	1,18
NH_4 Y 2,55	350	3,69
Na Y 2,55	365	3,73
H Y 2,55	45	0,79
H Y 15	10	0,25
H Y 40	2	0,10

3. Monoxyde de carbone (CO)

La concentration de CO présente dans le gaz vecteur est de 1000 ppm. Le graphe 3.15 montre que les zéolithes percent immédiatement : aucune des zéolithes ne retient efficacement ce composé. Il n'y a donc pas de différence entre les zéolithes à fort et faible rapport Si/Al, entre les zéolithes à différents cations, ni même entre les zéolithes de structure différente concernant l'adsorption de CO.

Davidová *et al.* [66] et Sethia *et al.* [67] ont observé que les zéolithes Cu MFI et Na MFI avaient de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis de CO grâce à l'affinité de cette molécule avec les cations Cu^+ et Na^+. Il semblerait donc que la nature du cation joue tout de même un rôle important dans l'adsorption de CO étant donné que la présence du cation NH_4^+ sur la zéolithe MFI ne mène pas à la capture de CO. De même, Huang [64] a montré que la zéolithe Cu Y était capable d'adsorber environ 1 mol.kg^{-1} de CO. Les cations NH_4^+, Na^+ et H^+ des faujasites Y étudiées ne permettent pas d'atteindre cette quantité adsorbée. Ces études attestent l'affinité de CO avec le cation compensateur Cu^+. Cependant, aucune zéolithe possédant ce cation n'avait été choisie en raison des fortes chaleurs d'adsorption résultantes qui laissaient supposer une régénération thermique difficile de l'adsorbant.



Graphe 3.15 : Fronts de percée de CO au cours de l'adsorption à 30°C de 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2

Les concentrations de CO à l'équilibre sont en moyenne égales à 925 ppm ce qui représente 7,5 % d'écart avec la concentration d'entrée. Des tests à vide, c'est-à-dire sans zéolithe dans le réacteur, ont montré que, même avec 1000 ppm de CO dilués dans N_2 en entrée, l'analyseur FTIR n'en détectait qu'environ 925 ppm. Cette différence de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur est donc due à la détection de CO par le FTIR.

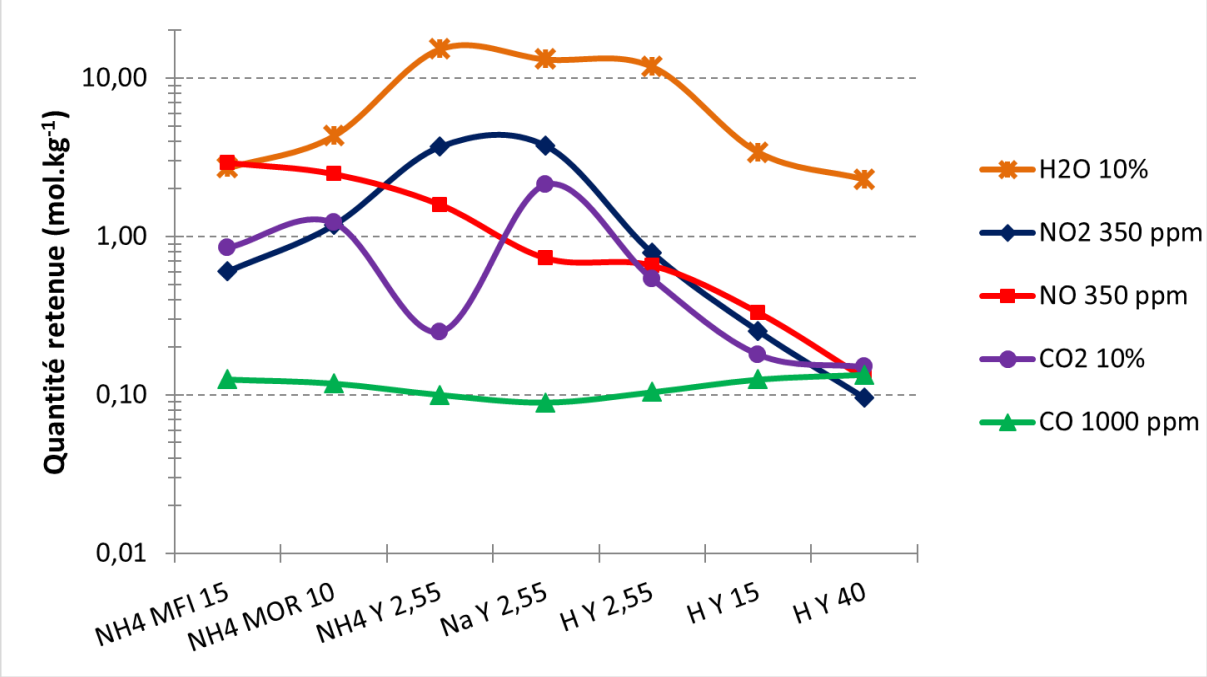
III. Conclusion sur l'adsorption des corps purs

Le graphe 3.16 présente les résultats d'adsorption des corps purs sur chacune des zéolithes étudiée. Les concentrations choisies sont représentatives des concentrations moyennes présentes dans les gaz d'échappement diesel des engins non routiers (Chapitre 1). Pour rappel, les quantités retenues indiquées sont la somme de la quantité adsorbée et de la quantité transformée lors d'une éventuelle réaction chimique. Dans le cas du NO, le graphe 3.13 montre que les temps de claquage sont très courts ce qui suppose une faible adsorption de ce composé sur les zéolithes. Cependant, une quantité de NO, variable selon les zéolithes, réagit. Ceci permet d'abaisser sa concentration de sortie. Une quantité non négligeable de NO apparait alors comme étant retenue dans le graphe 3.16.
Suite à l'analyse de l'adsorption des corps purs, trois zéolithes sont sélectionnées pour effectuer des fronts de percée au cours de plusieurs cycles d'adsorption et de désorption de mélanges gazeux (chapitre 4) :

- Na Y 2,55 : Bien qu'elle adsorbe beaucoup de vapeur d'eau et de CO_2, ses capacités d'adsorption sont les plus importantes vis-à-vis de NO_2. Elle présente également un intérêt dans la diminution de la concentration de sortie de NO.

- NH_4 Y 2,55 : Même si elle adsorbe le plus de vapeur d'eau, ses capacités d'adsorption de CO_2 sont minimes et surtout, elle possède de grande capacité d'adsorption envers NO_2 et est capable de retenir NO.
- H Y 2,55 : Cette zéolithe adsorbe beaucoup moins bien NO_2 que Na Y et NH_4 Y mais ce choix se justifie par le fait qu'elle possède le même rapport Si/Al que les zéolithes précédentes avec un cation différent.

L'influence de la nature du cation compensateur de charge pourra donc être étudiée sur l'adsorption de mélanges gazeux.



Graphe 3.16 : Quantités des corps purs retenus sur les sept zéolithes

Chapitre 4
Adsorption de mélanges gazeux

Dans ce chapitre, l'adsorption de mélanges gazeux est étudiée. L'objectif est de montrer les changements de comportement des zéolithes après plusieurs cycles d'adsorption et de régénération, de déterminer les changements d'efficacité de séparation au sein d'un mélange de gaz, d'évaluer les interactions entre les différents composés gazeux et de montrer l'influence de la température du gaz à traiter sur la capacité d'adsorption du matériau.

Dans un premier temps, l'adsorption du mélange de gaz constitué de NO, NO_2 et CO sera analysée lors de trois cycles d'adsorption et de désorption réalisés sur les trois zéolithes FAU Y sélectionnées : NH_4 Y 2,55, Na Y 2,55 et H Y 2,55. A la suite de ces cycles, une seule zéolithe sera retenue afin d'étudier l'influence de la présence de dioxygène dans le gaz vecteur, de la teneur en eau au sein de la zéolithe et dans le flux gazeux ainsi que de la température d'adsorption sur l'efficacité de capture.

Dans tout ce chapitre, les temps de claquage indiqués sont les temps pour lesquels la concentration de sortie est inférieure à 2 ppm pour NO et NO_2 et 20 ppm pour CO. Ces valeurs limites ont été définies en prenant en considération l'erreur de mesure de l'analyseur FTIR et la VLEP en vigueur [3].

A. Influence de la nature du cation sur plusieurs cycles d'adsorption et de désorption

L'adsorption du mélange de gaz composé de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 a été réalisée à 30°C sur les trois zéolithes sélectionnées, à savoir NH_4 Y 2,55, Na Y 2,55 et H Y 2,55, et ce, pour trois cycles d'adsorption et désorption successifs. Le protocole opératoire qui caractérise la conduite de ces cycles est détaillé dans le chapitre 2. Le but de ces expériences est de déterminer si les capacités d'adsorption sont stables au cours des cycles après avoir chauffé plusieurs fois la zéolithe à 400°C lors des étapes de désorption. Comme dans le chapitre 3, le terme de « quantité retenue » désigne à la fois la quantité adsorbée dans la zéolithe et la quantité transformée en un autre composé. Les fronts de percée au cours des trois cycles d'adsorption sont différentiés par les chiffres 1 à 3 dans la légende.

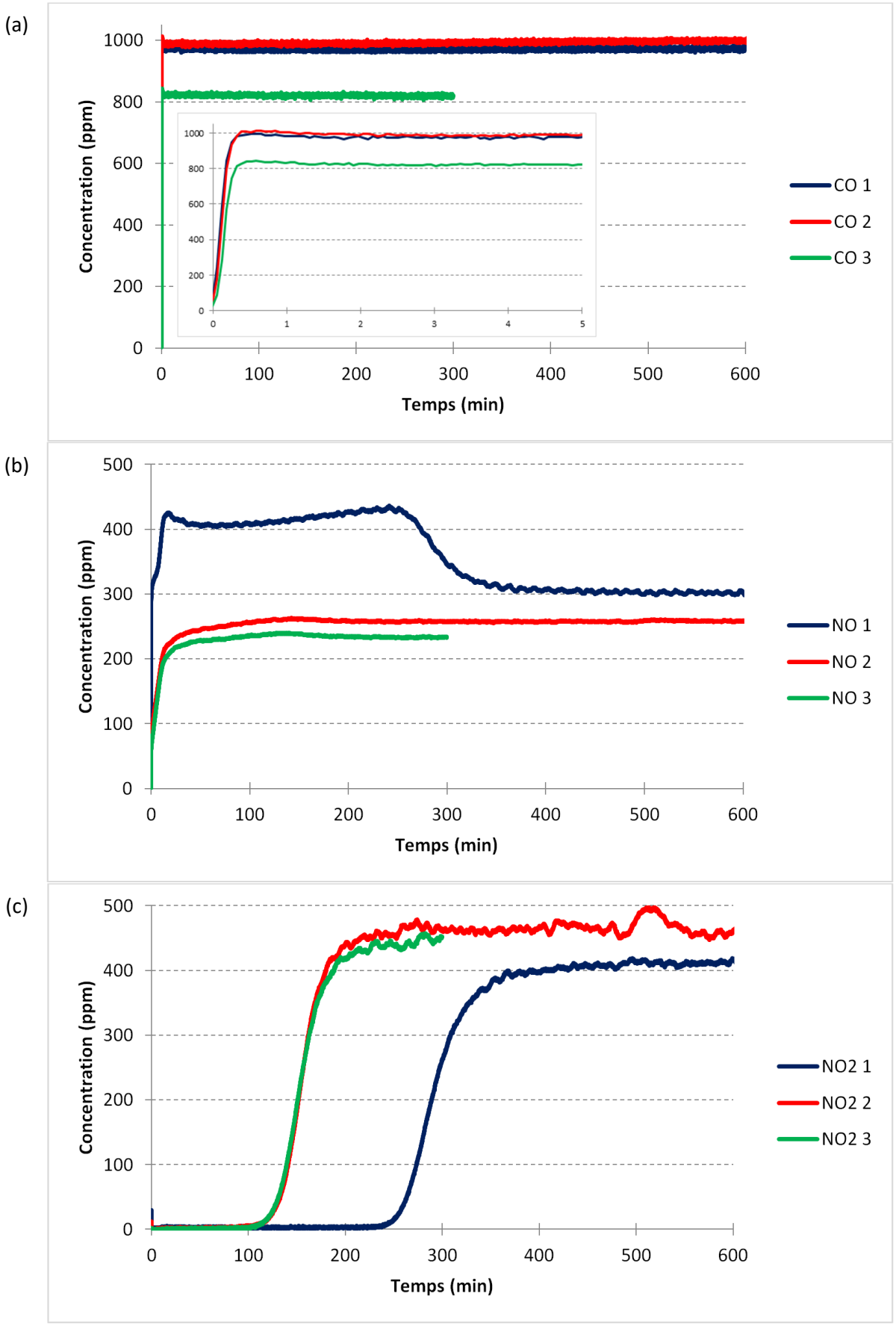
I. Comportement de la zéolithe Na Y

Les fronts de percée de NO, NO_2 et CO sur la zéolithe Na Y sont présentés sur le graphe 4.1.

Lors de la première et deuxième adsorption, CO n'est pas adsorbé par la zéolithe Na Y puisque sa concentration de sortie à l'équilibre atteint la concentration d'entrée de 1000 ppm en moins d'une minute. Concernant la troisième adsorption, la concentration de CO à l'équilibre atteint seulement 820 ppm. Cette différence parait surprenante puisque les conditions opératoires sont restées inchangées entre le second et le troisième cycle d'adsorption. Les spectres infrarouges correspondants à ce front de percée ne montrent pas d'autres espèces formées. La différence de concentration ne semble donc pas due à un phénomène réactionnel mais plutôt à une dérive de mesure de la part de l'analyseur.

Pour NO_2, le front du premier cycle d'adsorption diffère des suivants. Il se caractérise par un temps de claquage bien supérieur. En ce qui concerne NO, la concentration de sortie dépasse la VLEP en moins d'une minute, et ce, quel que soit le cycle. Par contre, la forme de la courbe de percée de la première adsorption est différente des deux suivantes.

Lors de la première adsorption, NO atteint la concentration de 300 ppm en moins d'une minute, puis moins rapidement 425 ppm. Il y a donc une rupture de pente sur la montée du front de percée. La concentration d'équilibre atteinte est 21 % supérieure à la concentration d'entrée de NO (350 ppm). La différence de pente du front de percée peut être due à deux phénomènes différents se produisant au cours de l'adsorption : la pente la plus raide serait le résultat de l'adsorption de NO tandis que la seconde pente peut être due à la transformation de NO en NO_2 par la présence d'O_2 (réaction 4.2). Ensuite, la concentration de sortie diminue jusque 403 ppm puis augmente jusque 436 ppm. Ces variations ont lieu pendant près de 4 h. Pendant ce temps-là, NO_2 est retenu sur la zéolithe. Il perce ensuite et sa concentration de sortie se stabilise autour de 418 ppm. Au même instant, la concentration de NO diminue jusqu'à s'équilibrer à 299 ppm. La concentration des NOx en sortie de réacteur est donc de 717 ppm, ce qui représente un écart relatif de 2,4 % avec la concentration d'entrée. Les deux cycles suivants sont similaires entre eux : NO atteint rapidement l'équilibre tandis que NO_2 perce au bout de 1 h et 40 min environ puis se stabilise aux alentours de 467 ppm pour le deuxième cycle et 444 ppm pour le troisième.



Graphe 4.1 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c)

L'allure de ces fronts de percée peut s'expliquer à la fois par la présence d'O_2 dans le gaz vecteur et d'eau liée restée piégée dans la zéolithe et ce, même après avoir chauffé l'échantillon à 100°C pendant 24 h.

Concernant la production de NO_2, Sedlmair *et al.* [148] expliquent qu'elle est due à l'adsorption de NO en présence d'O_2 dans le gaz vecteur. En effet, l'adsorption dissociative et/ou moléculaire d'O_2 sur les sites du cation métallique Na^+ peut entrainer la formation d'espèces oxygénées en équilibre, comme présentées par la réaction 4.1 [149–151].

$$O_{2\ gaz} \leftrightarrow O_{2\ surface} \overset{+e}{\leftrightarrow} O_2^-{}_{surface} \overset{+e}{\leftrightarrow} O_2^{2-}{}_{surface} \leftrightarrow 2\ O^-{}_{surface} \overset{+2e}{\longleftrightarrow} 2\ O^{2-}{}_{surface} \qquad \text{Réaction 4.1 [150, 151]}$$

Une fois ces espèces réactives activées, Sedlmair *et al.* [148] suggèrent que la production de NO_2 est due à la réaction de NO avec l'une de ces espèces présente à la surface de la zéolithe Na Y (réaction 4.2).

$$2\ NO + O_{2\ gaz} \rightarrow 2\ NO + 2\ O^*{}_{surface} \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \text{Réaction 4.2 [148]}$$

$O^*{}_{surface}$ correspond à l'une des espèces oxygénées données par la réaction 4.1.

Pendant l'adsorption de NO_2, la concentration de sortie de NO est supérieure à sa concentration d'entrée. Monticelli *et al.* [62] montrent que cette formation de NO peut être due à la réaction de NO_2 avec H_2O :

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO \qquad \text{Réaction 4.3 [62]}$$

La réaction 4.3 peut expliquer la différence entre les fronts de percée du premier cycle et les suivants. En effet, en absence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, la transformation de NO_2 en NO est possible par la présence d'eau liée dans la zéolithe. Lors de la première désorption à 400°C l'eau liée restante dans la zéolithe est désorbée. En absence d'eau liée, la production de NO par la réaction 4.3 n'est alors plus possible. C'est pourquoi les fronts de percée du second et troisième cycle ont une allure différente de ceux du premier cycle.

Les paragraphes B, C et D de ce chapitre permettent de vérifier ces hypothèses et donnent de plus amples explications concernant les conditions opératoires et leur influence sur l'adsorption de NO et NO_2.

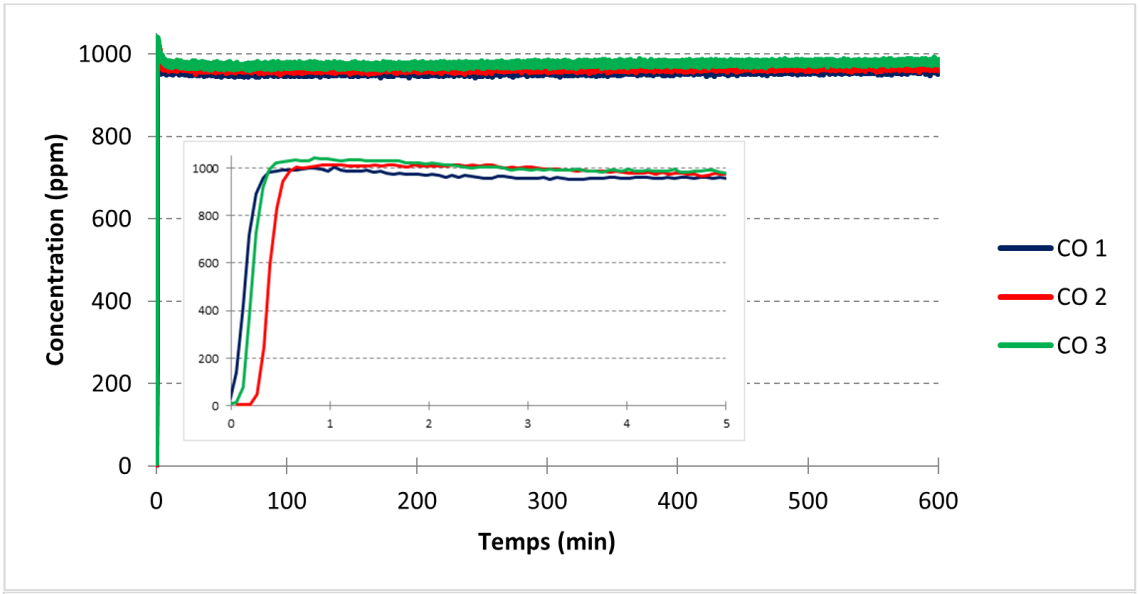
II. Comportement de la zéolithe NH_4 Y

Le graphe 4.2 présente les fronts de percée successifs réalisés sur la zéolithe NH_4 Y.

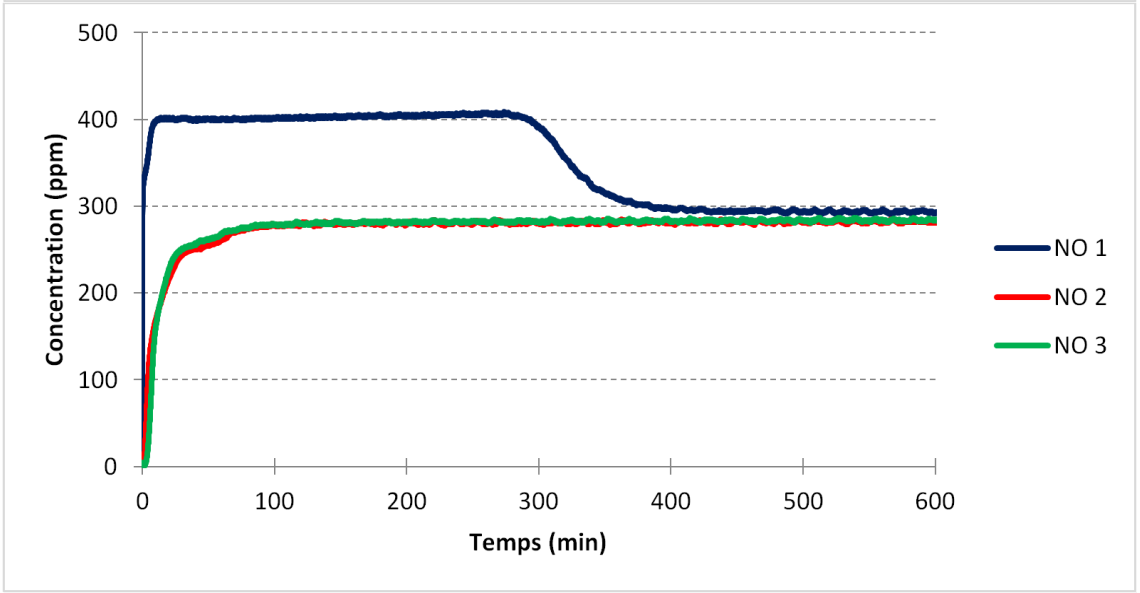
Concernant CO, son adsorption est identique quel que soit le cycle d'adsorption. En effet, CO n'est pas retenu sur la zéolithe puisque son temps de percée est du même ordre de grandeur que le temps de séjour.

Pour NO et NO_2, l'allure des courbes est différente entre le premier cycle et les deux suivants. Au cours du premier cycle d'adsorption, la concentration de sortie de NO atteint 320 ppm en moins d'une minute puis plus lentement 403 ppm. Il y a donc une rupture de pente sur la montée du front de percée. La concentration d'équilibre atteinte est 15 % supérieure à la concentration d'entrée de NO (350 ppm). Comme pour Na Y, la différence de pente du front de percée peut être due à l'adsorption de NO et à la conversion de NO en NO_2 (réaction 4.2). Par la présence d'eau liée restée piégée à l'intérieur de la zéolithe, pendant que NO_2 est retenu sur la zéolithe, la concentration de NO est supérieure à la concentration d'entrée (réaction 4.3). Au bout de 4 h et 20 min, NO_2 perce et atteint une concentration à l'équilibre égale à 386 ppm. Au même instant, la concentration de NO diminue et se stabilise à 294 ppm. A l'équilibre, la concentration des NOx en sortie est donc de 680 ppm, ce qui est proche de la concentration d'entrée de 700 ppm (2,9 % d'écart relatif). Cette évolution des concentrations peut s'expliquer par des réactions chimiques entre NO et NO_2 en présence d'eau liée au sein de la zéolithe et d'O_2 dans le flux gazeux (réaction 4.2 et réaction 4.3). Les deux cycles suivants sont similaires entre eux : NO perce au bout de 1 min pour le second cycle et au bout de 2 min pour le troisième cycle avant d'atteindre une concentration de 283 ppm. Ce petit écart peut s'expliquer par la consommation de NO (réaction 4.2) qui se trouve augmentée entre le second et le troisième cycle. Cet écart se répercute sur les fronts de percée de NO_2 du second et troisième cycle d'adsorption où NO_2 est retenu pendant respectivement 34 et 25 min. Dans les deux cas, lorsque NO_2 perce, sa concentration de sortie se stabilise autour de 417 ppm. La concentration de sortie des NOx est alors de 700 ppm. Il y a donc une nette différence entre le premier cycle d'adsorption et les deux suivants. L'allure du second et troisième cycle peut alors être due à la désorption de l'eau liée lors du premier cycle de désorption à 400°C. Comme dans le cas de la zéolithe Na Y, la présence d'O_2 dans le flux gazeux peut être la source de la formation de NO_2 (réaction 4.2).

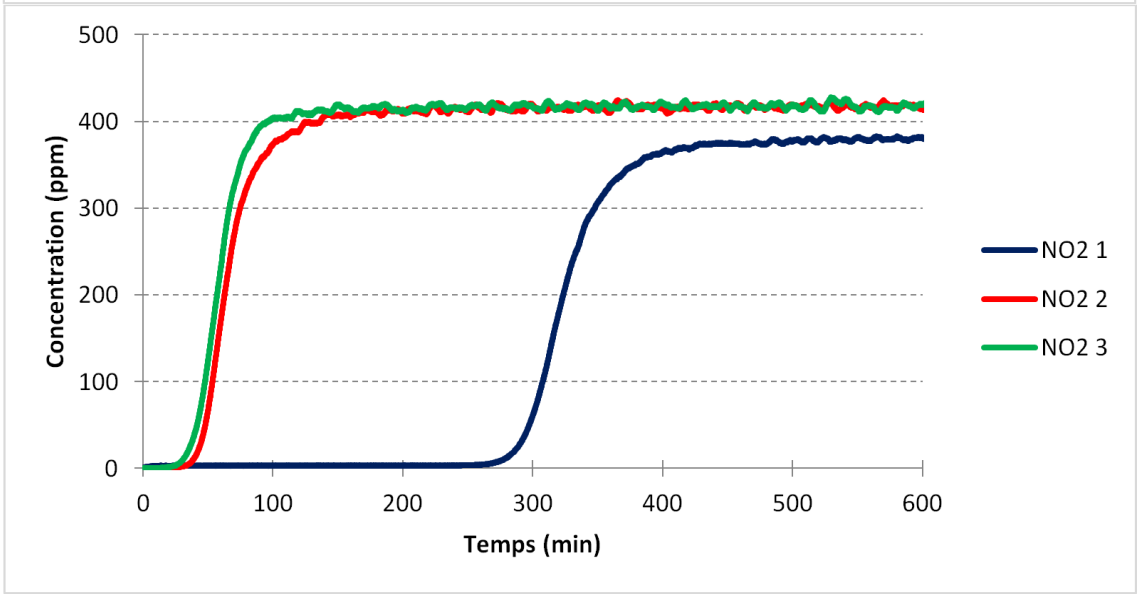
(a)



(b)

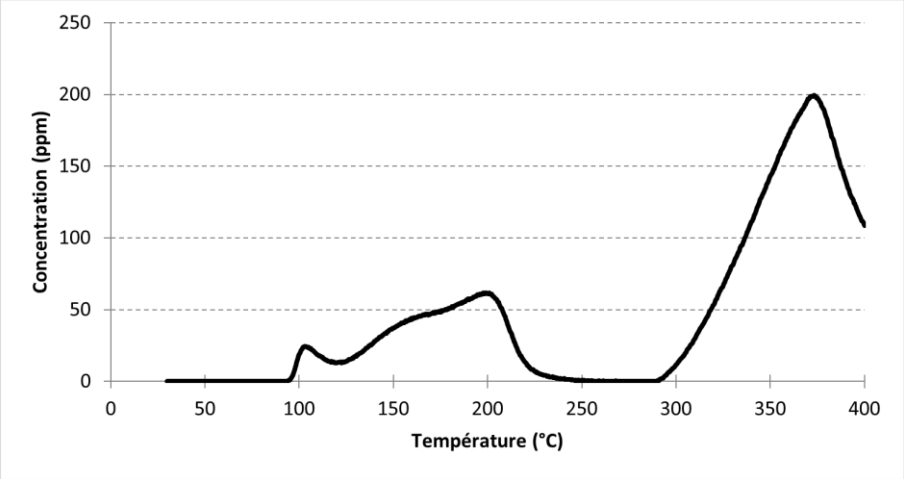


(c)



Graphe 4.2 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe NH_4 Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c)

Dans le cas de la zéolithe NH_4 Y, en plus des réactions chimiques possibles, une dégradation du cation NH_4^+ en H^+ est aussi envisagée [152]. En effet, à la suite du premier cycle d'adsorption à 30°C, une étape de désorption a été réalisée en augmentant progressivement la température de 5°C.min^{-1} jusque 400°C. Cette étape de désorption a montré que de l'ammoniac (NH_3) se désorbait à partir de 100°C (graphe 4.3). Cela signifie que la chauffe de la zéolithe au-delà de 100°C provoque la dissociation du cation NH_4^+. Mais à cette température, les espèces piégées dans la zéolithe ne sont pas encore désorbées. Il parait donc très difficile de pouvoir désorber thermiquement les NOx et le CO préalablement adsorbés sans modifier la structure du cation de la zéolithe NH_4 Y.

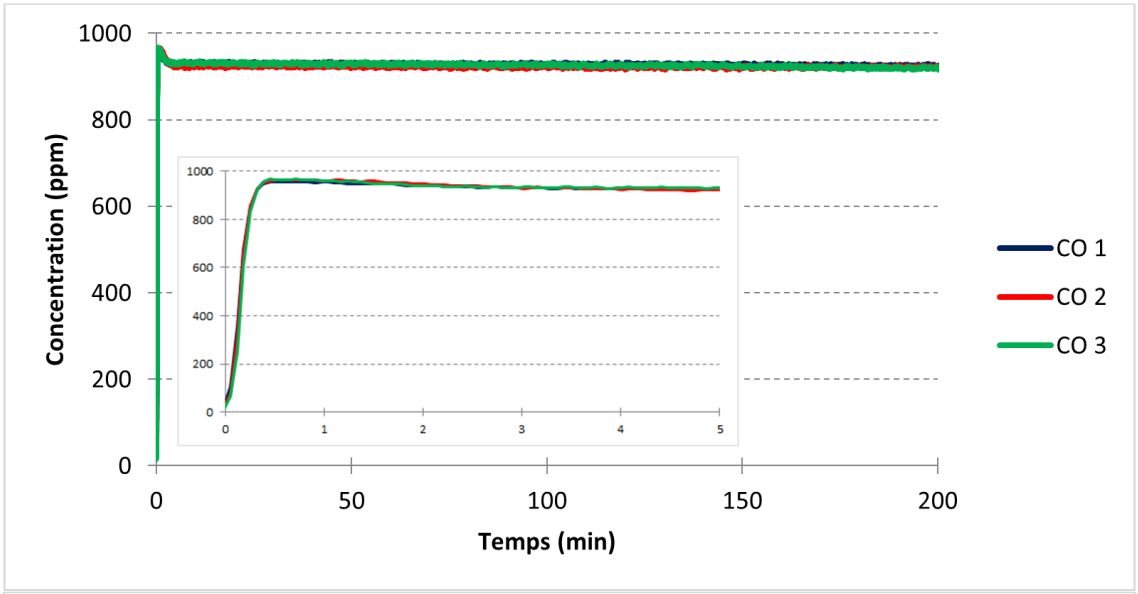


Graphe 4.3 : Concentration de sortie de NH_3 au cours de la désorption à 5°C.min^{-1} de 30 à 400°C de la zéolithe NH_4 Y 2,55 suite à l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dans N_2

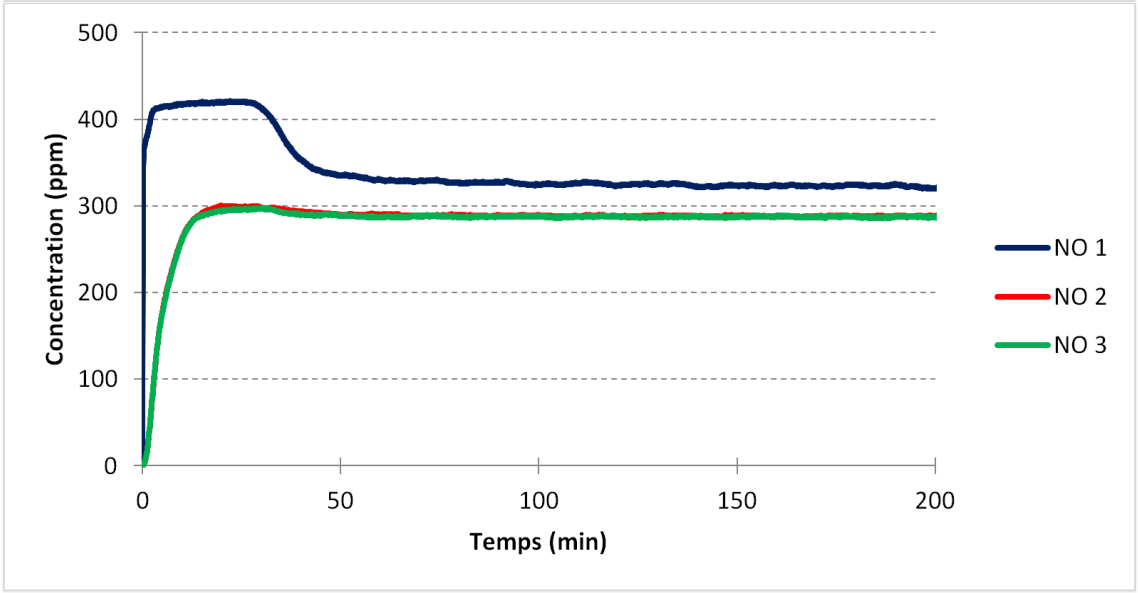
III. Comportement de la zéolithe H Y

Le graphe 4.4 montre les fronts de percée sur la zéolithe H Y. Les oscillations qui peuvent y être observées, notamment sur les fronts de NO_2, sont supposées être dues à la régulation des débits et à la détection infrarouge et non le résultat de réactions chimiques. Les grandeurs en relation avec ces fronts de percée ont donc été définies en prenant en compte la concentration moyenne à l'équilibre.
Comme pour les deux zéolithes précédentes, CO n'est pas adsorbé.
Concernant les NOx, NO perce de suite pour les trois cycles alors que NO_2 perce au bout de 20 min environ et ce, au cours des trois étapes d'adsorption. Pour le premier cycle d'adsorption, la concentration de sortie de NO atteint 418 ppm pendant la rétention de NO_2 sur la zéolithe. Ensuite, NO_2 perce jusque 381 ppm alors que la concentration de NO diminue jusque 322 ppm. Pour les cycles suivants, NO atteint directement sa concentration d'équilibre, égale à 287 ppm, et NO_2 se stabilise autour de 420 ppm. La concentration de sortie des NOx à l'équilibre est d'environ 705 ppm pour les trois cycles. Comme pour la zéolithe Na Y et NH_4 Y, la formation de NO semble être due à la présence d'eau liée dans la zéolithe au cours de la première adsorption (réaction 4.3) tandis que la production de NO_2 serait provoquée par la présence d'O_2 dans le gaz vecteur (réaction 4.2).

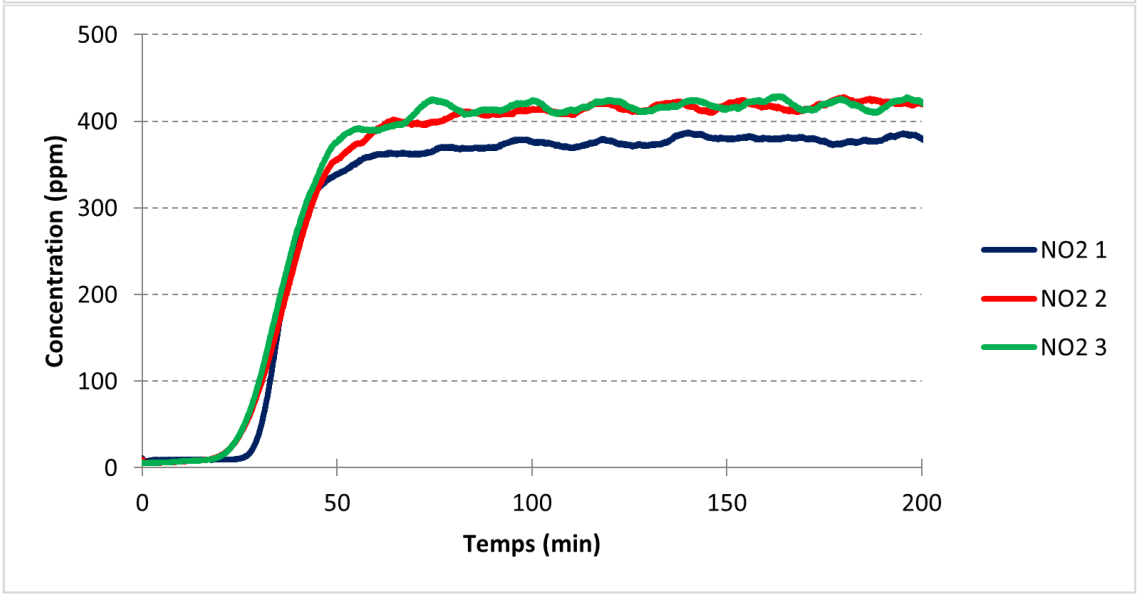
(a)



(b)



(c)



Graphe 4.4 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe H Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c)

IV.Conclusion sur l'influence de la nature du cation

Le tableau 4.1 donne les valeurs des temps de claquage de NO_2 ainsi que les quantités de NO_2 retenues au cours des cycles pour les trois zéolithes. Les valeurs de NO et CO étant moins pertinentes, elles ne sont pas indiquées.

D'après les quantités de NO_2 retenues, une différence de rétention s'observe entre le premier cycle d'adsorption et les suivants pour les zéolithes NH_4 Y et Na Y. Pour NH_4 Y, la quantité de NO_2 retenue est divisée par cinq entre le premier et le deuxième cycle. Concernant Na Y, l'écart entre ces deux cycles est moins important puisque la quantité de NO_2 retenue est divisée par deux. Enfin, pour la zéolithe H Y, il n'y a pas de diminution significative entre les cycles mais les quantités retenues sont beaucoup plus faibles qu'avec les zéolithes NH_4 Y et Na Y.

Lors de la chauffe de la zéolithe NH_4 Y, le cation NH_4^+ se décompose en H^+ [152]. La faujasite NH_4 Y se transforme alors totalement ou partiellement en faujasite H Y. Théoriquement, la quantité de NO_2 retenue sur la zéolithe NH_4 Y au cours de la seconde adsorption devrait donc se rapprocher de celle retenue sur la zéolithe H Y au cours de la première adsorption. Choudhary et Pataskar [152] ont montré que la décomposition du cation NH_4^+ présent sur la zéolithe NH_4 Y était maximale lorsque la température atteignait 500°C. Or, les étapes de désorption menées au cours de cette étude ont été effectuées à 400°C. Cette différence de température peut expliquer le fait que NH_4^+ ne soit pas complètement dégradé à 400°C d'où une meilleure capacité d'adsorption de la zéolithe NH_4 Y lors de la seconde adsorption que la zéolithe H Y au cours de la première adsorption.

Tableau 4.1 : Temps de claquage et quantités de NO_2 retenues au cours des cycles pour les zéolithes NH_4 Y, Na Y et H Y durant l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2

Zéolithe	Cycle	$t_{c_{exp.}}$ NO_2 (min)	NO_2 retenu (mol.kg^{-1})	
NH_4 Y 2,55	1	260	2,59	- 81 %
	2	34	0,49	- 10 %
	3	25	0,44	
Na Y 2,55	1	245	2,31	- 48 %
	2	105	1,19	
	3	100	1,19	
H Y 2,55	1	25	0,29	- 3,4 %
	2	18	0,28	- 3,6 %
	3	17	0,27	

Par comparaison avec les corps purs (tableau 4.2), et ce, uniquement pour le premier cycle d'adsorption, la quantité de NO_2 retenue est inférieure en présence d'autres composés dans le mélange gazeux. Cela signifie que, même si NO et CO s'adsorbe très peu sur les zéolithes, ils perturbent l'adsorption de NO_2, notamment par la présence d'interactions entre NO et NO_2. Le tableau 4.2 montre que l'écart dépend de l'ion compensateur considéré. Ainsi, la différence d'adsorption entre NO_2 en corps pur et en mélange est plus faible pour la zéolithe NH_4 Y que pour la zéolithe H Y.

Tableau 4.2 : Quantité de NO_2 retenue en corps pur ou en mélange – calculs effectués après la première adsorption à 30°C

Zéolithe	**NO_2 retenu (mol.kg^{-1})**		**Ecart relatif (%)**
	corps pur	**mélange**	
NH_4 Y 2,55	3,69	2,59	30
Na Y 2,55	3,73	2,31	38
H Y 2,55	0,79	0,29	63

Pour conclure sur l'adsorption de NO, NO_2 et CO dans le gaz vecteur composé de N_2 et de 8,5 % d'O_2, la zéolithe NH_4 Y est celle qui retient le mieux NO_2 durant le premier cycle d'adsorption. Cependant, au cours du deuxième cycle, ses capacités diminuent d'environ 80 % alors que, pour la zéolithe Na Y, elles diminuent de 50 %. Ceci implique qu'au cours du deuxième et troisième cycle, la zéolithe Na Y retient plus de NO_2 que la zéolithe NH_4 Y. Bien que la zéolithe H Y conserve ses capacités d'adsorption au cours des trois cycles, elle est écartée de l'étude puisqu'elle présente une trop faible capacité d'adsorption de NO_2 comparée aux deux autres zéolithes. L'un des objectifs de l'étude est de sélectionner la zéolithe qui a les meilleures capacités d'adsorption au cours de plusieurs cycles d'adsorption et de désorption. C'est donc la zéolithe Na Y qui est choisie afin d'étudier l'influence de la présence d'O_2, de la teneur en eau et de la température d'adsorption. Le but est d'expliquer d'une part la différence d'adsorption entre le premier cycle et les suivants, et d'autre part de comprendre les variations de pente de certaines courbes de percée à travers d'éventuelles réactions chimiques. Dans les conditions opératoires choisies, en utilisant 2 g d'adsorbant, CO n'est pas retenu sur les zéolithes sélectionnées lors de l'adsorption en dynamique d'un flux gazeux en contenant 1000 ppm. De plus, les réactions chimiques pouvant avoir lieu ne sont pas dues à la présence de CO. En effet, les fronts de CO lors de l'adsorption du mélange gazeux composé de NO, NO_2, CO et O_2 dilués dans N_2 sont identiques à ceux réalisés en corps pur sans zéolithe dans la colonne. Par conséquent, la suite de l'étude traite uniquement de l'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 dans différentes conditions opératoires.

B. Influence de la présence de dioxygène

Comme introduit dans le paragraphe A, Sedlmair *et al.* [148] expliquent que la présence de dioxygène dans le gaz vecteur engendre la formation de NO_2 lors de l'adsorption de NO sur la zéolithe Na Y :

$$2\ NO + O_{2\ gaz} \rightarrow 2\ NO + 2\ O^*_{surface} \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \text{Réaction 4.2 [148]}$$

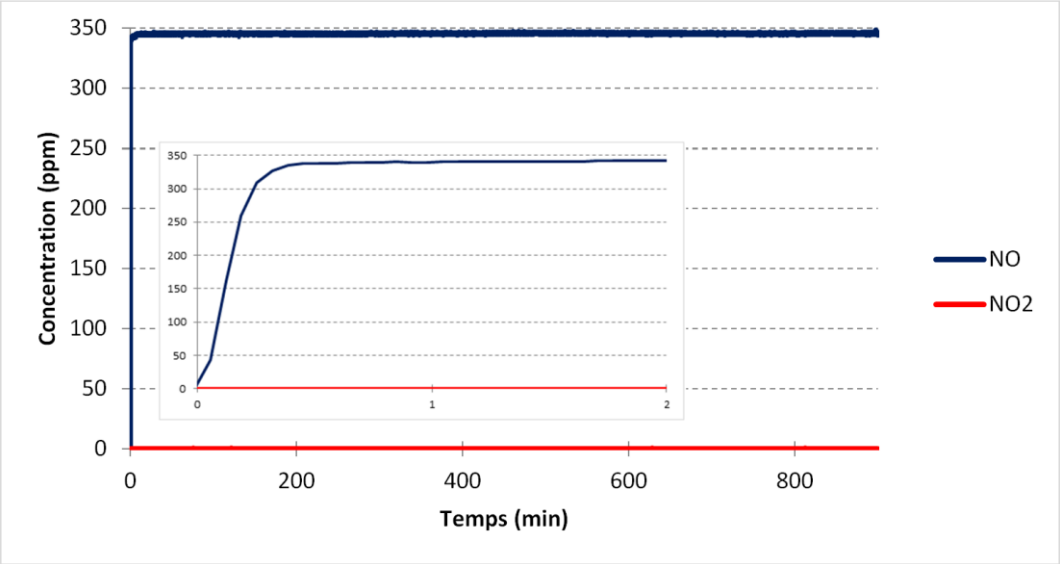
$O^*_{surface}$ correspond à l'une des espèces oxygénées données par la réaction 4.1.

Une étude complète des fronts de percée en présence ou en absence d'O_2 dans le gaz vecteur a donc été menée dans le but de confirmer les hypothèses précédentes. Les adsorptions de NO, de NO_2 et du mélange NO / NO_2 ont été réalisées sur la zéolithe Na Y 2,55 à 30°C. Afin d'éliminer les impuretés présentes et d'éviter les phénomènes indésirables qui pourraient fausser les résultats de cette étude, les échantillons utilisés ont subi une étape de désorption avant d'être utilisés (en suivant la procédure détaillée dans le chapitre 2). Pour chaque expérience, un nouvel échantillon a donc été chauffé jusque 400°C puis utilisé pour l'adsorption.

I. Adsorption de NO

1. Absence de dioxygène

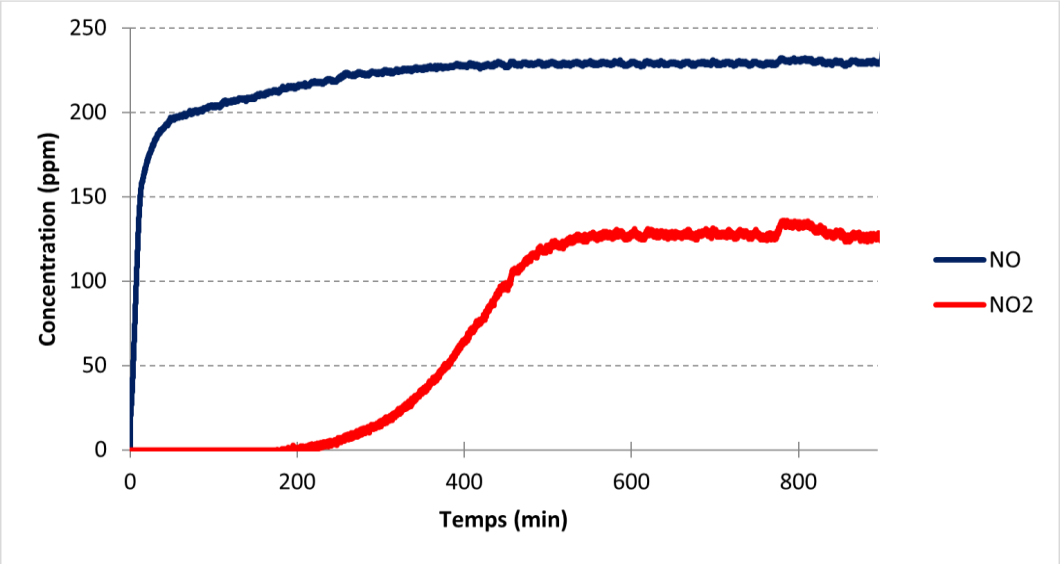
Après l'étape de chauffe, la zéolithe Na Y séchée a été exposée à 350 ppm de NO dilués dans N_2 (graphe 4.5). NO n'est pas retenu par la zéolithe et sa concentration de sortie atteint 345 ppm en 30 s tandis que NO_2 n'est pas détecté par le FTIR pendant toute la durée de l'expérience. Malgré une percée rapide, l'expérience a été menée durant quinze heures afin d'observer si NO_2 était produit au bout d'un certain temps. En absence d'O_2 dans le gaz vecteur, il ne semble donc pas y avoir formation de NO_2. Cette observation expérimentale est différente des résultats obtenus par Bentrup *et al.* [153] et Sedlmair *et al.* [148] qui affirment que NO peut être oxydé en NO_2 par les espèces oxygénées présentes à la surface de la zéolithe (réaction 4.1) même en absence d'O_2 dans le gaz vecteur. Cependant, les expériences de Bentrup *et al.* [153] ont été réalisées sur une zéolithe Na Y dopée avec du dioxyde de manganèse (MnO_2). Sedlmair *et al.* [148] ont, eux, travaillé à 50°C ce qui est supérieur aux expériences menées ici et qui peut permettre une réaction d'oxydation de NO en NO_2 plus rapide. Ils précisent que la formation de NO_2 sur la zéolithe Na Y est plus lente lorsqu'O_2 n'est pas présent dans le gaz vecteur, sans toutefois donner d'indication sur le temps.



Graphe 4.5 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée – le graphe intérieur est un zoom sur les deux premières minutes

2. Présence de dioxygène

Pour comprendre l'influence de la présence d'O_2 dans le flux gazeux, un échantillon de zéolithe Na Y 2,55 a été séché puis exposé à 350 ppm de NO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 (graphe 4.6). La concentration de sortie de NO atteint 200 ppm en 50 min puis plus lentement 229 ppm 6 h après. Cette variation de pente est donc due à la présence d'O_2 dans le gaz vecteur et peut être le résultat de deux phénomènes différents. La pente la plus raide définirait le phénomène d'adsorption tandis que l'autre pente caractériserait la réaction d'oxydation de NO en NO_2. En présence d'O_2 dans le flux gazeux, la pente correspondant à l'adsorption de NO est moins raide qu'en absence d'O_2. Cela montre que la présence d'O_2 a une influence sur la cinétique d'adsorption de NO. Au bout de 185 min, NO_2 apparait. Sa concentration augmente jusque 128 ppm. Ceci mène à une concentration totale de NOx égale à 357 ppm, c'est-à-dire proche de la concentration d'entrée de NO. A l'équilibre, il y a donc formation de 128 ppm de NO_2 tandis que 121 ppm de NO sont consommés. En prenant en considération les imprécisions de mesures, il y a autant de NO consommé que de NO_2 formé ce qui correspond aux coefficients stœchiométriques de la réaction 4.2.



Graphe 4.6 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Cette production de NO_2 peut être due à l'activation des sites oxygénés présents à la surface de la zéolithe, comme suggéré par Sedlmair *et al.* [148] (réaction 4.2), mais aussi par la réaction d'oxydation de NO en NO_2 ayant lieu en phase gazeuse (réaction 4.4).

$$2\ NO + O_{2\ gaz} \longrightarrow 2\ NO_2$$ Réaction 4.4 [154]

Pour le déterminer, le même mélange gazeux a été réalisé puis analysé après son passage dans le réacteur vide (sans zéolithe à l'intérieur). La concentration de sortie de NO atteint immédiatement 345 ppm et aucune molécule de NO_2 n'est détectée par le FTIR pendant toute la durée de l'expérience, soit 50 min. La formation de NO_2 est donc bien due à la présence de la zéolithe et non à la réaction d'oxydation de NO en NO_2 en phase gaz (réaction 4.4). En effet, la cinétique de cette réaction est trop lente comparée au temps de résidence des gaz dans l'ensemble de l'installation [154]. C'est donc la présence d'O_2 dans le flux gazeux qui activerait les sites de la zéolithe ce qui permettrait l'oxydation de NO en NO_2 comme indiqué par la réaction 4.2.

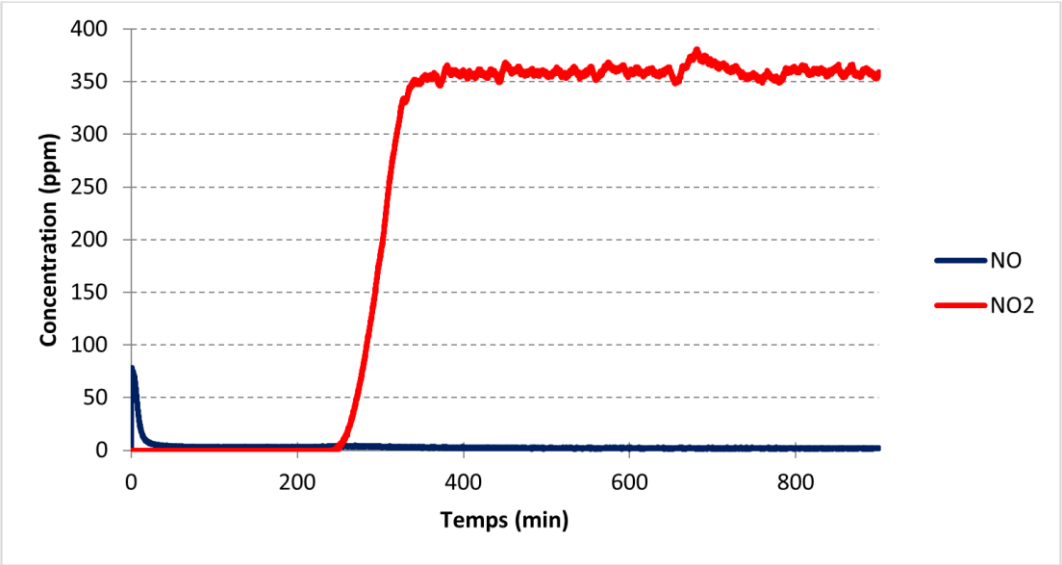
Pour résumer sur l'adsorption de NO sur la zéolithe Na Y 2,55, la présence d'O_2 dans le gaz vecteur engendre la formation de NO_2 par la réaction 4.2. En effet, les molécules d'O_2 de la phase gaz s'adsorbent sur les sites cationiques de la zéolithe (réaction 4.1). Une fois les espèces O* activées, celles-ci réagissent avec NO et produisent NO_2 (réaction 4.2). En absence d'O_2 dans le flux gazeux, NO n'est pas retenu sur la zéolithe et il n'y a pas formation de NO_2 durant toute la durée de l'expérience.

II. Adsorption de NO_2

De la même manière que pour NO, l'adsorption de NO_2 a été étudiée sur la zéolithe Na Y séchée en absence et en présence d'O_2 dans le gaz vecteur.

1. Absence de dioxygène

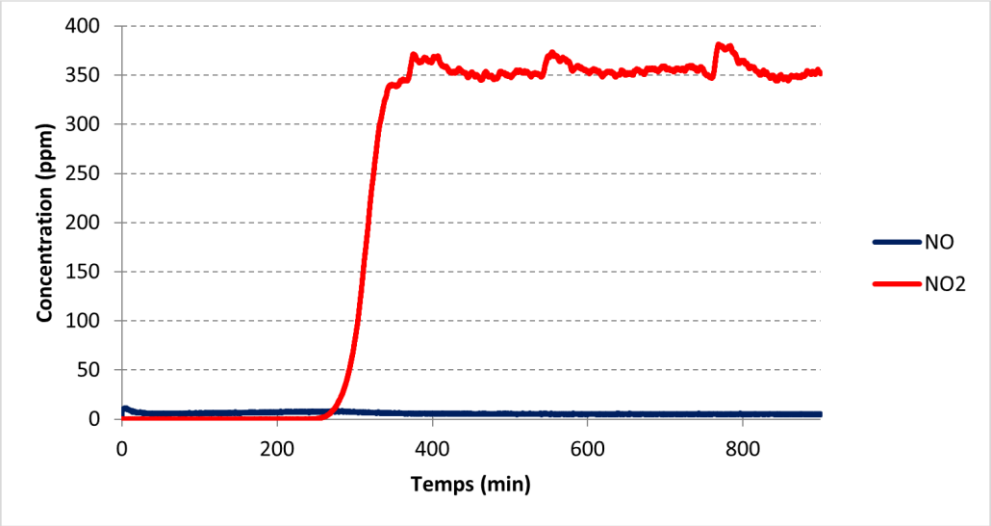
Le graphe 4.7 montre les fronts de percée de NO et NO_2 au cours de l'adsorption de NO_2. La concentration de NO en sortie de réacteur atteint très rapidement un maximum égale à 78 ppm puis diminue jusqu'à devenir quasiment nulle (2 ppm) durant le reste de la phase d'adsorption. NO_2 perce au bout de 4 h et sa concentration à l'équilibre est égale à 360 ppm (2,9 % d'écart relatif avec sa concentration d'entrée). Le pic de NO peut être expliqué par la présence de traces d'eau liée restantes dans la zéolithe malgré son séchage avant adsorption. La réaction 4.3 entre NO_2 et H_2O peut alors avoir lieu pour former NO, jusqu'à ce que l'eau liée soit entièrement consommée.



Graphe 4.7 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

2. Présence de dioxygène

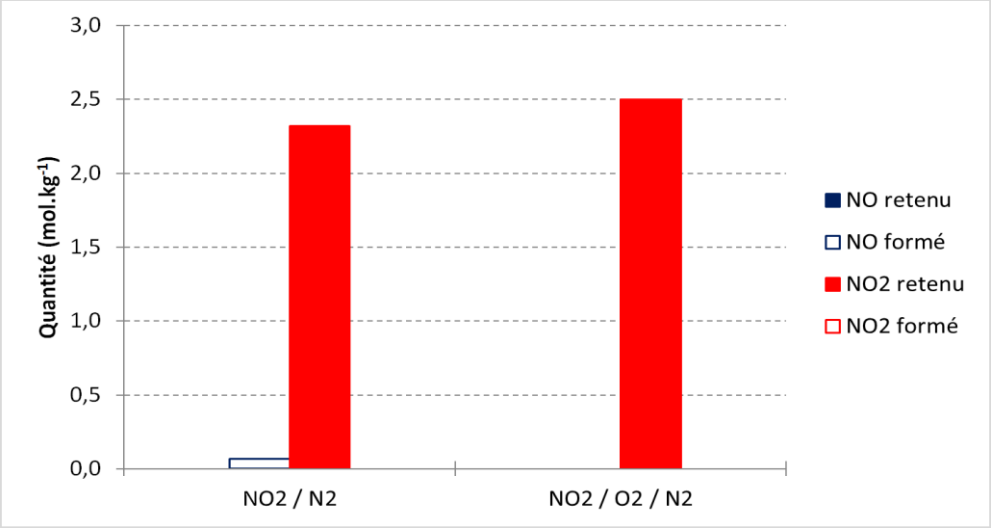
Après avoir été séché à 400°C, un nouvel échantillon a été exposé à 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 (graphe 4.8). La concentration de sortie de NO est proche de zéro (égale à 5 ppm pendant toute la durée de l'expérience). Pendant 4 h et 25 min, NO_2 n'est pas détecté par l'analyseur FTIR. Ensuite, sa concentration de sortie atteint la concentration d'entrée ce qui indique qu'aucune molécule de NO_2 n'a été utilisée pour former un autre composé.



Graphe 4.8 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Que ce soit en absence ou en présence d'O_2 dans le gaz vecteur, NO_2 perce après avoir été adsorbé pendant environ quatre heures sur la zéolithe Na Y. La concentration en sortie de réacteur est similaire à la concentration d'entrée, il n'y a donc pas de réaction chimique entre NO_2 et O_2.

Le graphe 4.9 présente les quantités de NO_2 retenues en absence et en présence d'O_2 dans la phase gaz. Une quantité similaire de NO_2 est retenue au cours des deux expériences. Les quantités de NO_2 retenues sur la zéolithe Na Y 2,55 sont respectivement égales à 2,3 et 2,5 $mol.kg^{-1}$ en absence et en présence d'O_2 dans le flux gazeux. La présence d'O_2 ne modifie donc pas les capacités d'adsorption de la zéolithe Na Y 2,55 vis-à-vis de NO_2.



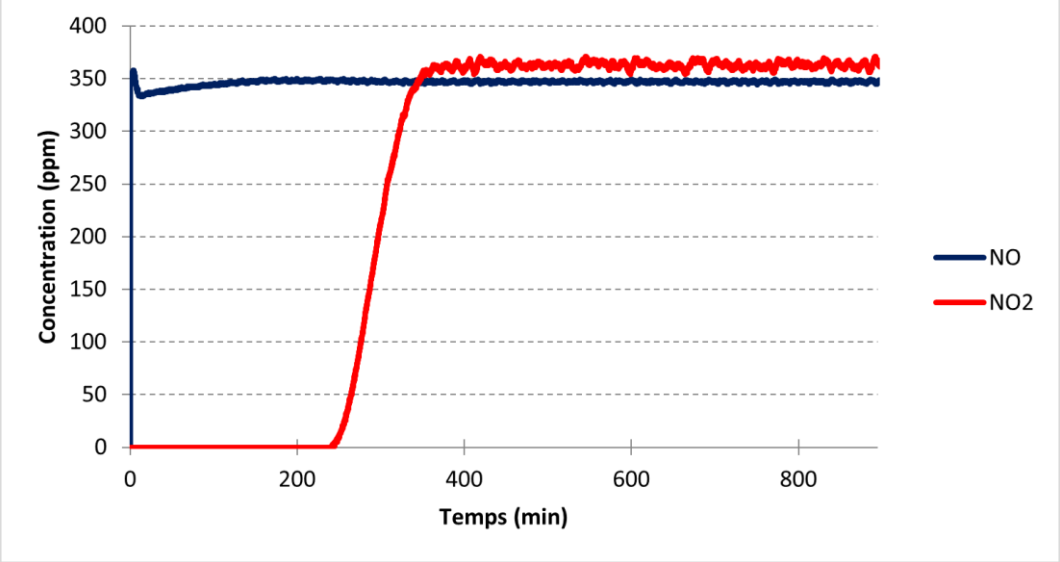
Graphe 4.9 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence de 8,5 % d'O_2 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

III. Adsorption du mélange NO / NO_2

L'adsorption du mélange de gaz composé de NO et NO_2 a été effectuée afin d'étudier la co-adsorption en présence et en absence d'O_2 dans le gaz vecteur en utilisant un échantillon séché pour chaque expérience. Les mélanges multi-constituants analysés permettent également de comprendre les interactions et les réactions entre les composés.

1. Absence de dioxygène

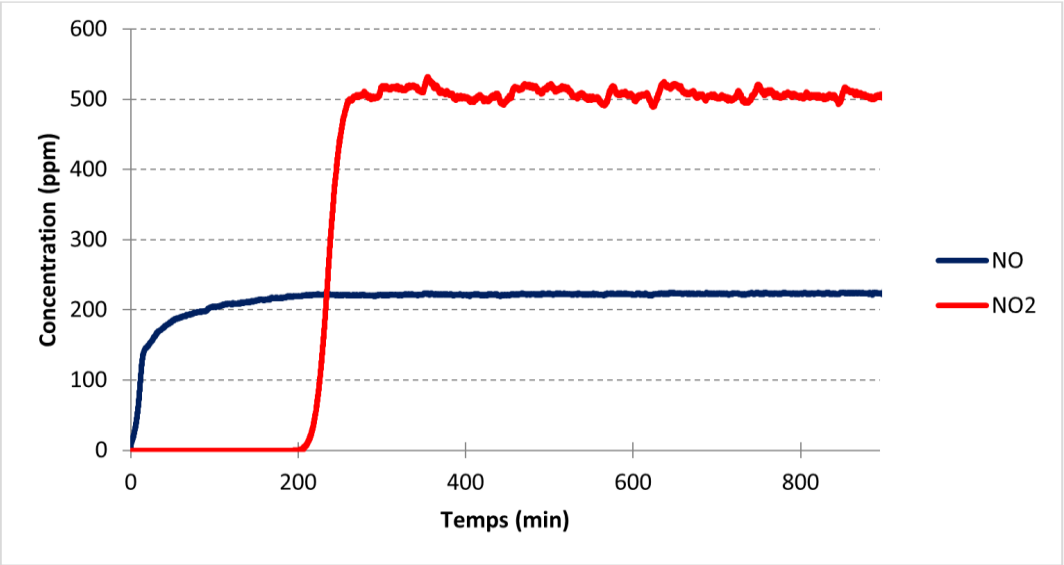
Lors de l'adsorption de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 (graphe 4.10), NO perce et atteint 357 ppm en 30 s puis diminue jusque 333 ppm et se stabilise enfin autour de 347 ppm ce qui est similaire à la concentration d'entrée. Au bout de 4 h, NO_2 perce et atteint 363 ppm (3,7 % d'écart relatif avec la concentration d'entrée). La concentration totale des NOx à l'équilibre est similaire à la concentration d'entrée puisque, en absence d'O_2 dans le gaz vecteur, il n'y a pas de transformation de NO en NO_2. Les résultats concordent avec ceux obtenus lors de l'adsorption séparée de NO et NO_2. Le pic de NO au début du front de percée peut être expliqué par la conversion de NO_2 en NO due à la présence d'eau liée restée piégée dans la zéolithe malgré le séchage de celle-ci (réaction 4.3). Une fois l'eau liée consommée, la formation de NO est stoppée et seul le phénomène d'adsorption de NO a lieu.



Graphe 4.10 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

2. Présence de dioxygène

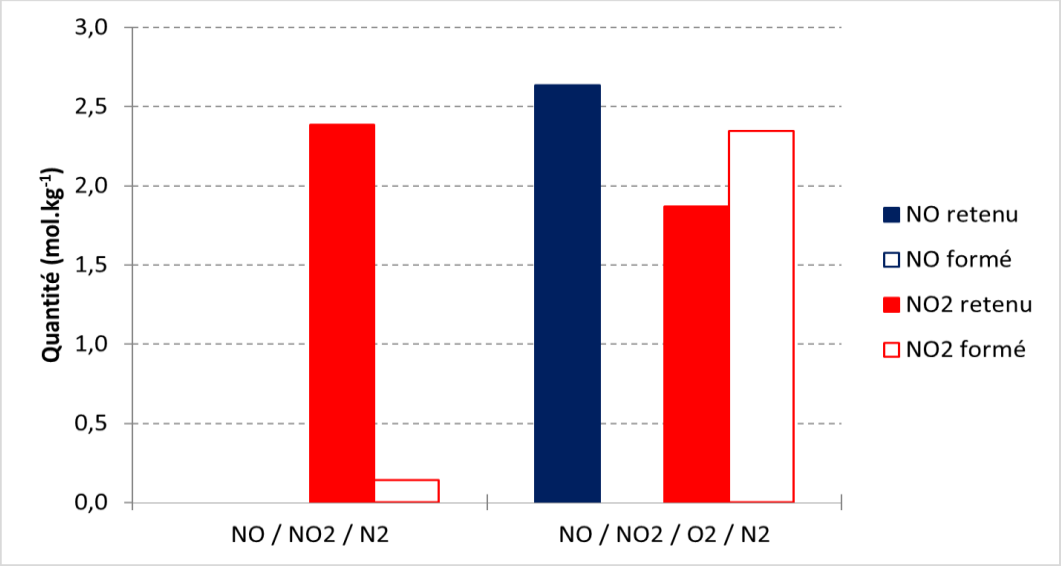
Après l'étape de désorption thermique sur un nouvel échantillon de zéolithe Na Y 2,55, l'adsorption du mélange de gaz composé de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 a été étudiée (graphe 4.11). NO_2 est retenu pendant 3 h et 25 min sur la zéolithe Na Y alors que NO perce de suite et atteint 150 ppm en 20 min puis plus lentement 223 ppm. En présence de NO_2 et d'O_2, le front de percée de NO présente la même cassure de pente que celle observée précédemment (graphe 4.1 et graphe 4.6). Après 4 h, NO_2 se stabilise autour de 507 ppm. NO_2 est formé par la réaction 4.2 : environ 36 % de NO est transformé en NO_2 à partir d'O_2 présent dans le gaz vecteur. La concentration totale des NOx à l'équilibre est égale à 730 ppm ce qui est proche de la concentration d'entrée (4,3 % d'écart relatif). Comme pour l'adsorption de NO en présence d'O_2 (graphe 4.6), la faible concentration de sortie de NO est due à son oxydation en NO_2 (réaction 4.2), d'où une concentration de sortie de NO_2 supérieure à sa concentration d'entrée.



Graphe 4.11 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le graphe 4.12 présente les quantités de NO et NO_2 retenues et formées suite à l'adsorption de NO et NO_2 en absence et en présence d'O_2 dans le flux gazeux. La quantité retenue est la somme de la quantité adsorbée et de la quantité transformée.

En absence d'O_2, uniquement NO_2 est retenu. En présence d'O_2 dans le flux gazeux, NO_2 est moins bien retenu qu'en milieu réducteur (diminution de 21 %). 2,6 $mol.kg^{-1}$ de NO sont retenues et une quantité similaire de NO_2 est formée (11 % d'écart relatif). Ici, la quantité de NO retenue correspond majoritairement à la transformation de NO en NO_2.



Graphe 4.12 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence de 8,5 % d'O_2 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

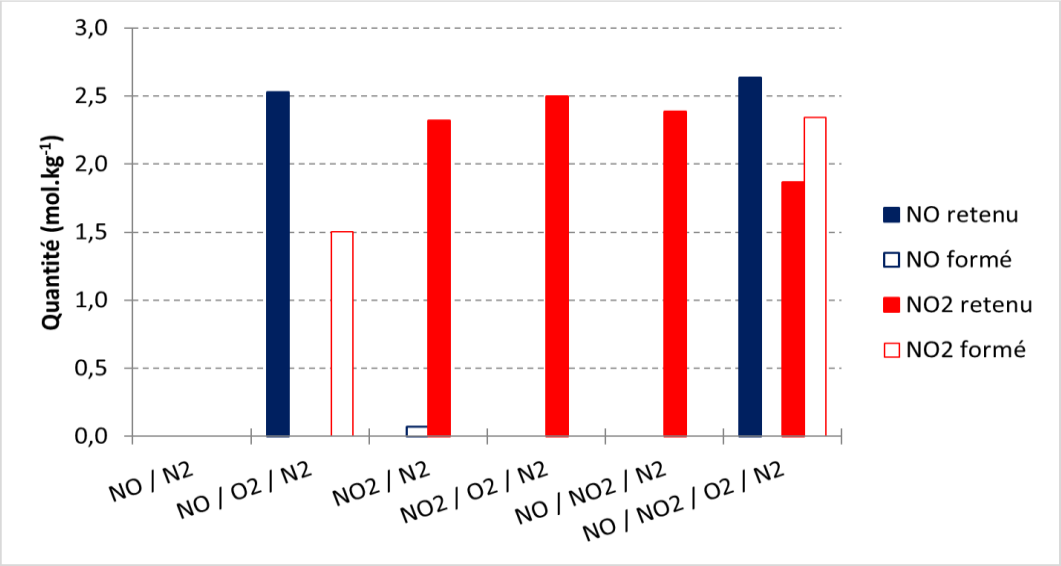
IV.Conclusion sur l'influence de la présence de dioxygène

Le tableau 4.3 recense les concentrations de sortie des NOx en fonction du temps de claquage et du temps d'atteinte de l'équilibre de NO_2. Quel que soit le mélange étudié, NO perce de suite et atteint rapidement sa concentration d'équilibre. Pour l'adsorption de NO en présence d'O_2 dans le gaz vecteur, 35 % du NO est converti en NO_2 selon la réaction chimique d'oxydation (réaction 4.2). Concernant NO_2, la présence d'O_2 ne modifie pas son adsorption. Les temps de claquage de NO_2 lors des adsorptions de NO_2 / N_2 et NO /NO_2 / N_2 sont similaires donc la présence de NO dans le mélange n'affecte pas l'adsorption de NO_2. Par contre, la présence d'O_2 a un rôle sur l'adsorption de NO_2 au sein du mélange NO / NO_2. En effet le temps de claquage de NO_2 est réduit d'environ 20 % avec O_2. Ceci peut s'expliquer par NO qui est converti en NO_2 qui lui, est adsorbé sur la zéolithe. Même si le temps de claquage de NO_2 est plus faible, le taux d'abattement des NOx est alors de 68 % pendant plus de 3 h avec 2 g de Na Y séchée.

Tableau 4.3 : Concentrations de sortie en fonction du temps de claquage $t_{c_{exp.}}$ et du temps d'équilibre $t_{éq.}$ suite aux expériences d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y séchée

Expérience	**Temps relatif à NO_2 (min)**		**Concentration de sortie (ppm)**		
			NO	**NO_2**	**NOx**
NO / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	1	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	après $t_{éq.}$	1	345	≈ 0	345
NO / O_2 / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	185	200	≈ 0	200
	après $t_{éq.}$	600	229	128	357
NO_2 / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	245	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	après $t_{éq.}$	400	≈ 0	360	360
NO_2 / O_2 / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	250	5	≈ 0	5
	après $t_{éq.}$	400	5	350	355
NO / NO_2 / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	240	347	≈ 0	347
	après $t_{éq.}$	400	347	363	710
NO / NO_2 / O_2 / N_2	avant $t_{c_{exp.}}$	200	223	≈ 0	223
	après $t_{éq.}$	300	223	507	730

Le graphe 4.13 recense les quantités de NO et NO_2 retenues et formées au cours des expériences réalisées en absence et en présence d'O_2. Comme vu précédemment, la présence d'O_2 dans un flux gazeux contenant NO engendre la formation de NO_2 (réaction 4.2). La présence d'O_2 n'affecte pas l'adsorption de NO_2 seul (7 % d'écart relatif). Cependant, lors de l'adsorption du mélange composé de NO, NO_2 et O_2, la rétention de NO_2 est diminuée de 21 % par rapport à l'adsorption de NO et NO_2 en milieu réducteur. La quantité de NO_2 retenue lors de l'adsorption du mélange NO / NO_2 /N_2 est similaire à celle obtenue lors de l'adsorption de NO_2 seul. La présence de NO ne modifie donc pas les capacités d'adsorption de la zéolithe Na Y 2,55 vis-à-vis de NO_2 en milieu réducteur.



Graphe 4.13 : Quantités de NO et NO_2 retenues et formées au cours des expériences d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y séchée

C. Influence de la teneur en eau

Lors des cycles d'adsorption et de désorption présentés dans la partie A de ce chapitre, la concentration de sortie de NO était parfois supérieure à la concentration d'entrée. Monticelli *et al.* [62] ont montré que cette formation de NO peut être due à la réaction de NO_2 avec H_2O (réaction 4.3).

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO \qquad \text{Réaction 4.3 [62]}$$

L'acide nitrique (HNO_3) produit peut ensuite réagir avec le cation compensateur de charge Na^+ et former des sites acides de Brønsted qui sont des sites d'adsorption de NO_2 [155] (réaction 4.5).

$$O^-_{surface}\bullet\bullet\bullet Na^+ + HNO_3 \leftrightarrow O^-_{surface}\bullet\bullet\bullet H^+ + NaNO_3 \qquad \text{Réaction 4.5 [155]}$$

Une autre réaction peut se produire entre NO_2 et H_2O pour former HONO [156] (réaction 4.6).

$$2\ NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HONO \qquad \text{Réaction 4.6 [156]}$$

Avant de réaliser les cycles d'adsorption et de désorption, les échantillons ont été placés à l'étuve à 100°C pendant 24 h. Cette étape permet d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de la zéolithe (humidité de l'air) tout en conservant l'eau dite liée à l'intérieur de la zéolithe. La première phase d'adsorption a été menée à 30°C avec un échantillon provenant de l'étuve. Même si le gaz vecteur ne contient pas d'eau, il est possible que de l'eau liée restée à l'intérieur des pores puisse réagir avec

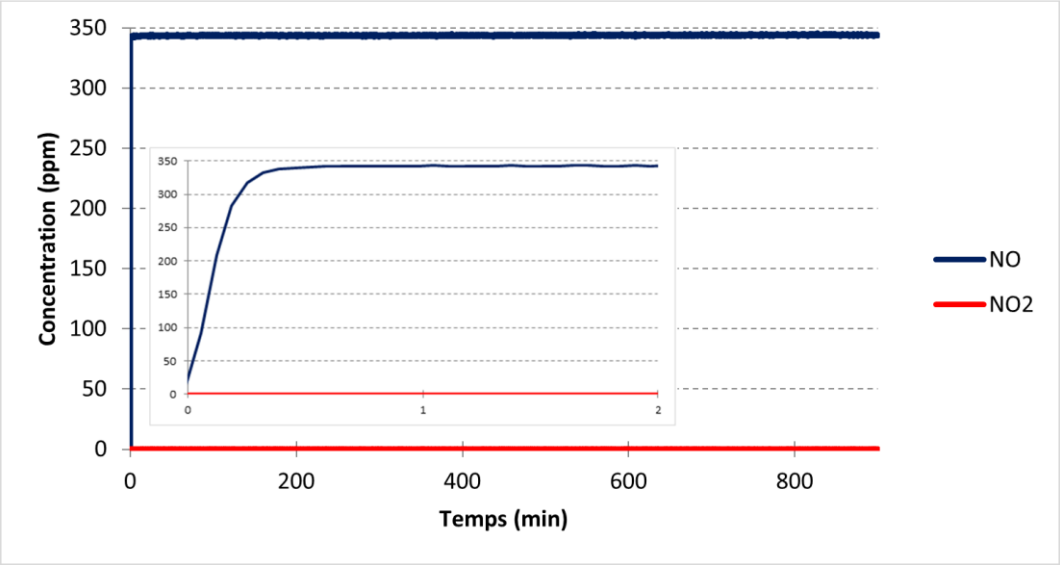
NO_2 pour former NO comme indiqué par la réaction 4.3. Afin de vérifier cette hypothèse, les fronts d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 sur des échantillons contenant de l'eau liée seront comparés à ces mêmes fronts réalisés sur des échantillons chauffés jusque 400°C sous flux d'azote avant l'adsorption. Ensuite, des fronts d'adsorption du mélange NO / NO_2 avec de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux seront étudiés.

I. Présence d'eau liée dans la zéolithe

Afin d'étudier l'influence de l'eau liée sur l'adsorption de NO et NO_2 dans la zéolithe Na Y 2,55, des fronts d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 ont été menés. Ces fronts ont été réalisés à 30°C en absence d'O_2 dans le gaz vecteur. L'objectif est d'éviter la génération de la réaction chimique entre NO et O_2, discutée au paragraphe précédent. Ainsi, les fronts de percée réalisés en présence d'eau liée (graphe 4.14, graphe 4.15, graphe 4.17 et graphe 4.19) pourront être comparés aux fronts obtenus à partir d'échantillons chauffés à 400°C (graphe 4.5, graphe 4.7 et graphe 4.10).

1. Adsorption de NO

Le graphe 4.14 montre que, en présence d'eau liée dans la zéolithe, NO atteint 344 ppm en moins d'une minute alors que la concentration de sortie de NO_2 est trop faible pour être détectée par le FTIR (inférieure à 1 ppm). Ce résultat est identique aux fronts de percée obtenus en absence d'eau liée (graphe 4.5) ; l'eau liée n'intervient donc pas sur la capture de NO dans la zéolithe Na Y.



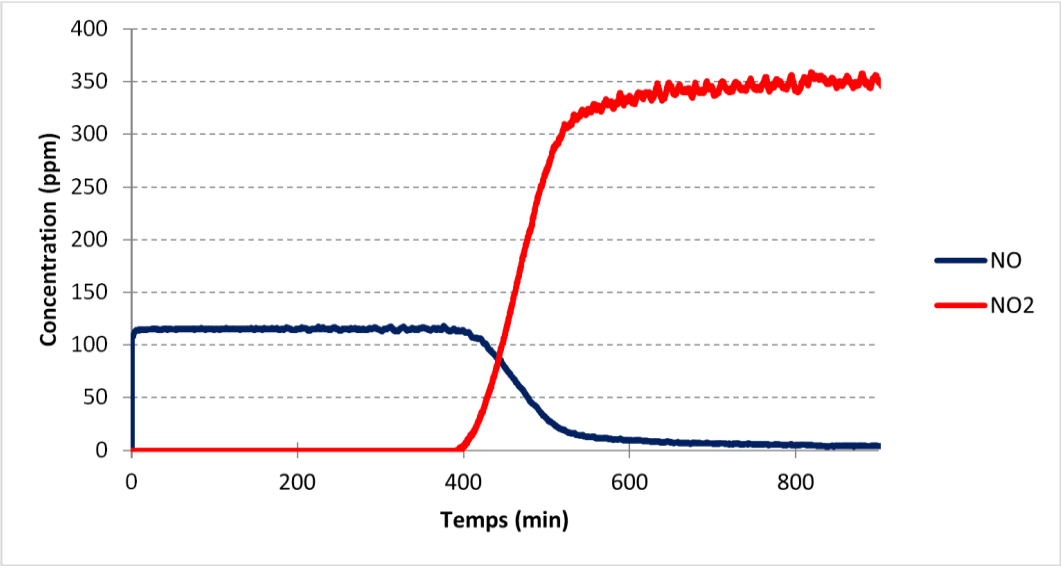
Graphe 4.14 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 - le graphe intérieur est un zoom sur les deux premières minutes

2. Adsorption de NO_2

Le graphe 4.15 présente les fronts de percée de NO et NO_2 lors de l'adsorption de NO_2 en présence d'eau liée dans l'échantillon.

NO_2 est retenu sur la zéolithe pendant 6 h et 35 min. Ensuite, NO_2 perce et sa concentration de sortie est égale à 355 ppm ce qui est similaire à sa concentration d'entrée. Pendant la capture de NO_2, la concentration de sortie de NO est de 115 ppm alors que ce composé n'est pas présent dans le flux gazeux à l'entrée du lit granulaire. Le temps de claquage de NO_2 correspond au moment où la concentration de NO diminue jusqu'à ne plus être détectable. Cette expérience montre que la réduction de NO_2 en NO est rapide et que le NO formé n'est pas retenu sur la zéolithe. En effet, la pente de NO est très raide et sa concentration de sortie est maximale en moins de 2 min. D'après la réaction 4.3, le rapport stœchiométrique entre le NO_2 consommé et le NO formé est égal à 3. Expérimentalement, ce rapport est égal à 3,1 entre les 355 ppm de NO_2 consommés et les 115 ppm de NO formés pendant l'adsorption (3 % d'écart entre le rapport théorique et expérimental). Ensuite, la concentration en NO décroit suite à la réaction 4.3 qui n'a plus lieu car l'eau liée, qui est un réactif limitant par rapport à NO_2, a entièrement réagi.

Par comparaison avec le graphe 4.7, la production de NO pendant la rétention de NO_2 est bien due à la présence d'eau liée à l'intérieure de la zéolithe (réaction 4.3), seul paramètre ayant été modifié entre les deux expériences.

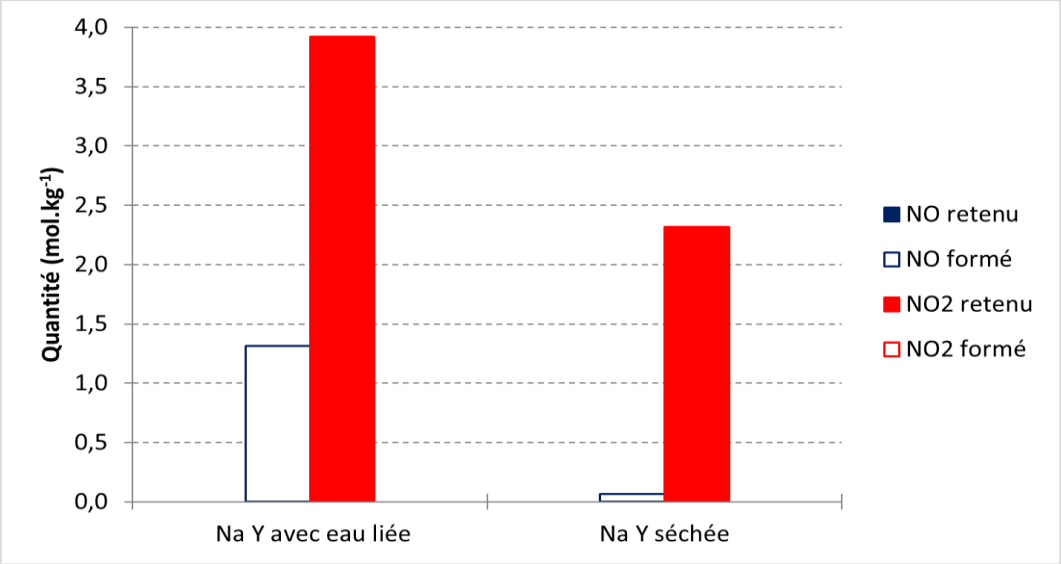


Graphe 4.15 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55

Le graphe 4.16 présente les quantités de NO et NO_2 retenues et formés au cours de l'adsorption de NO_2 en présence ou en absence d'eau liée dans l'échantillon.

En présence d'eau liée, la quantité de NO_2 retenue est égale à 3,9 $mol.kg^{-1}$. Au cours de cette même expérience, 1,3 $mol.kg^{-1}$ de NO ont été formés. Le ratio entre ces deux quantités est égal à 3 ce qui

correspond au coefficient stœchiométrique entre NO_2 consommé et NO formé par la réaction 4.3. Cela confirme les observations du graphe 4.15. Par comparaison avec un échantillon préalablement chauffé à 400°C, la quantité de NO_2 retenue est supérieure de 1,5 mol.kg^{-1} lorsque de l'eau liée est présente, ce qui correspond à la conversion de NO_2 en NO à partir de la réaction 4.3.



Graphe 4.16 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence d'eau liée dans la zéolithe Na Y 2,55 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 (graphe 4.15 et graphe 4.7)

La réaction 4.3 montre que la production de NO s'accompagne de la formation de HNO_3. Ce composé n'est pas visible sur les spectres infrarouges obtenus au cours de la phase d'adsorption à 30°C. L'échantillon a donc subi une étape de désorption pendant laquelle les gaz de sortie ont été analysés. Les spectres montrent que HNO_3 et NO_2 sont désorbés de la zéolithe (figure 4.1). Concernant la désorption de HNO_3, elle débute à 130°C. Donc, bien que cette espèce formée lors de l'adsorption de NO_2 soit indésirable, elle reste piégée dans la zéolithe Na Y pendant toute la phase d'adsorption et est libérée seulement en chauffant l'échantillon.

Pendant la désorption, 2,8 mol.kg^{-1} de H_2O sont également désorbés. En moyenne, lors de la chauffe jusque 400°C d'un échantillon non utilisé, entre 4 et 6 mol.kg^{-1} de H_2O sont désorbés. Par différence, cela signifie qu'entre 1,2 et 3,2 mol.kg^{-1} de H_2O ont été consommés au cours de l'adsorption de NO_2 en présence d'eau liée. D'après la réaction 4.3, la quantité de H_2O consommée est identique à la quantité de NO produite. 1,3 mol.kg^{-1} de NO ont été produits, ce qui correspond à la quantité estimée de H_2O consommée.

Aucun pic de HONO n'est discerné pendant les phases d'adsorption et de désorption ; la réaction 4.6 ne semble donc pas se produire. En étudiant l'adsorption de NO_2 sur la zéolithe Na Y 1,7, Li *et al.* [156] ont observé que la réaction 4.6 avait lieu mais de façon minoritaire par rapport à la réaction 4.3.

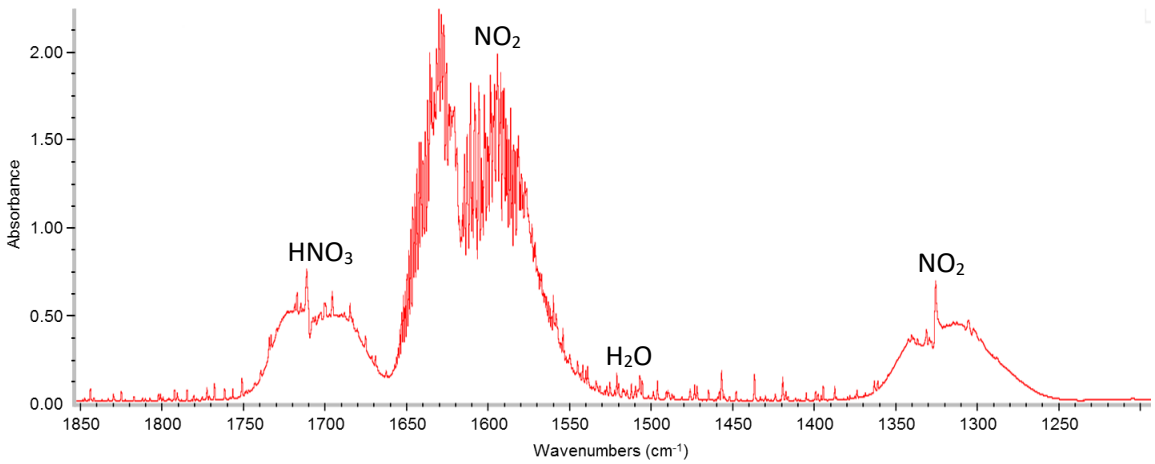
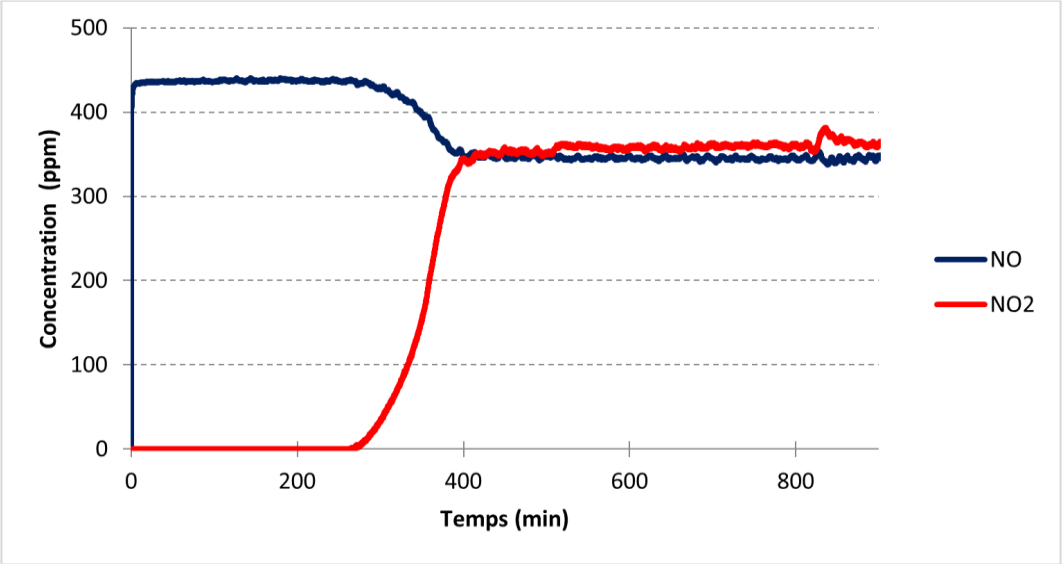


Figure 4.1 : Spectre FTIR montrant les pics caractéristiques de HNO_3, NO_2 et H_2O pendant la désorption de Na Y (spectre à 280°C)

3. Adsorption du mélange NO / NO_2

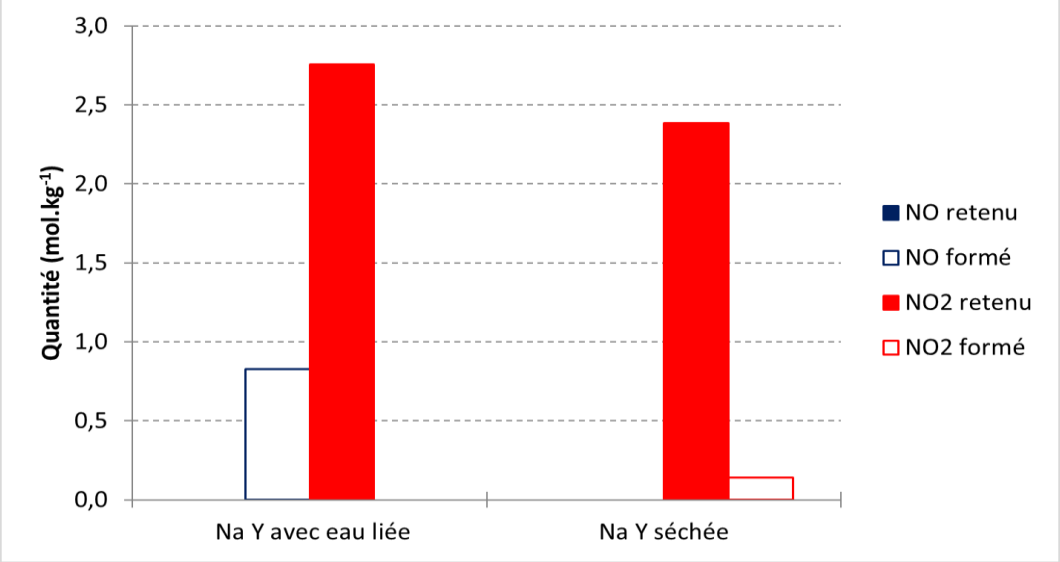
L'adsorption du mélange NO / NO_2 a été réalisée sur un échantillon de zéolithe Na Y contenant de l'eau liée (graphe 4.17). La concentration de NO atteint immédiatement 437 ppm, soit une valeur 25 % supérieure à sa concentration d'entrée. Au bout de 4 h et 25 min, NO_2 perce et sa concentration augmente jusque 362 ppm tandis que la concentration de NO diminue jusque 345 ppm. Ces valeurs sont proches de la concentration d'entrée pour NO_2 et NO (respectivement 3,4 et 1,4 % d'écart relatif).

En absence de NO dans le mélange de gaz (graphe 4.15), le temps de claquage de NO_2 est augmenté de 50 % par rapport à celui-ci. Bien que NO soit peu adsorbé, sa présence modifie donc l'adsorption de NO_2 sur la zéolithe Na Y 2,55.



Graphe 4.17 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55

Le graphe 4.18 montre que la présence d'eau liée provoque la formation de 0,8 mol.kg^{-1} de NO qui n'est pas retenu sur la zéolithe Na Y. La quantité de NO_2 retenue est de 2,8 mol.kg^{-1} ce qui est trois fois supérieur à la quantité de NO formée (11 % d'écart relatif). Ces valeurs correspondent aux coefficients stœchiométriques de la réaction 4.3.
Lors de l'adsorption du mélange NO / NO_2 sur un échantillon préalablement chauffé à 400°C, 2,4 mol.kg^{-1} de NO_2 sont retenus, ce qui est 14 % plus faible qu'en présence d'eau liée. Une partie du NO_2 retenu en présence d'eau liée est donc directement due à la réaction 4.3.

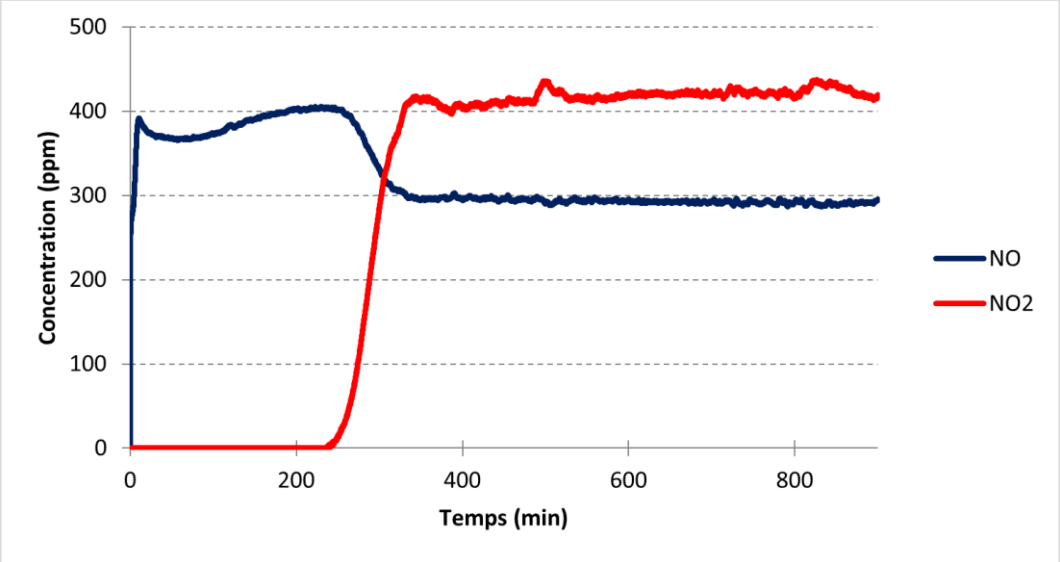


Graphe 4.18 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence d'eau liée dans la zéolithe Na Y 2,55 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2

L'analyse des spectres lors de l'étape de désorption montre que HNO_3 a été formé et stocké au cours de l'expérience en présence d'eau liée. Avec une zéolithe préalablement chauffée à 400°C, aucune molécule de HNO_3 n'avait été détectée pendant la désorption ce qui confirme que la réaction 4.3 ne se produit pas en absence d'eau dans la zéolithe.

Comme les gaz d'échappement diesel contiennent du dioxygène, la même expérience a été effectuée en présence d'O_2 dans le mélange gazeux sur un échantillon contenant de l'eau liée (graphe 4.19). La concentration de NO atteint immédiatement 260 ppm puis plus progressivement 392 ppm. Elle diminue ensuite jusque 365 ppm et augmente de nouveau jusque 405 ppm. Quant à NO_2, il est retenu sur la zéolithe pendant près de 4 h puis sa concentration de sortie augmente et se stabilise autour de 423 ppm. Au moment où NO_2 perce, la concentration de NO diminue jusque 291 ppm. La concentration totale des NOx en sortie de réacteur est alors de 714 ppm.
A la différence des expériences menées en absence d'O_2 dans le flux gazeux, une modification de pente est observée au cours de la percée de NO. Cette allure est identique à celle observée au paragraphe B et est donc due à la présence d'O_2. Ceci confirme l'hypothèse que la pente la moins

raide peut correspondre à la réaction d'oxydation de NO en NO_2 (réaction 4.3). La forme du front de percée de NO entre 10 et 235 min est similaire à celle observée durant l'adsorption de NO, NO_2, CO et O_2 sur un échantillon de Na Y avec eau liée (graphe 4.1). Cette allure particulière n'a pas été constatée lors de l'étude de la présence d'O_2 dans le gaz vecteur (graphe 4.10 et graphe 4.11) ni de la présence d'eau liée en absence d'O_2 (graphe 4.17). Ceci serait donc dû à la présence simultanée d'O_2 dans le gaz vecteur et d'eau liée dans la zéolithe. En effet, durant cette expérience, deux réactions sont possibles : l'oxydation de NO en NO_2 (réaction 4.2) et la transformation de NO_2 en NO (réaction 4.3). Ces deux réactions peuvent alors être en compétition : NO est alternativement formé, consommé puis de nouveau formé pendant l'adsorption de NO_2. Après la percée de NO_2, seule la réaction 4.2 a lieu : NO est converti en NO_2. La concentration de sortie de NO est alors inférieure à sa concentration d'entrée tandis que celle de NO_2 est supérieure.



Graphe 4.19 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55

II. Présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux

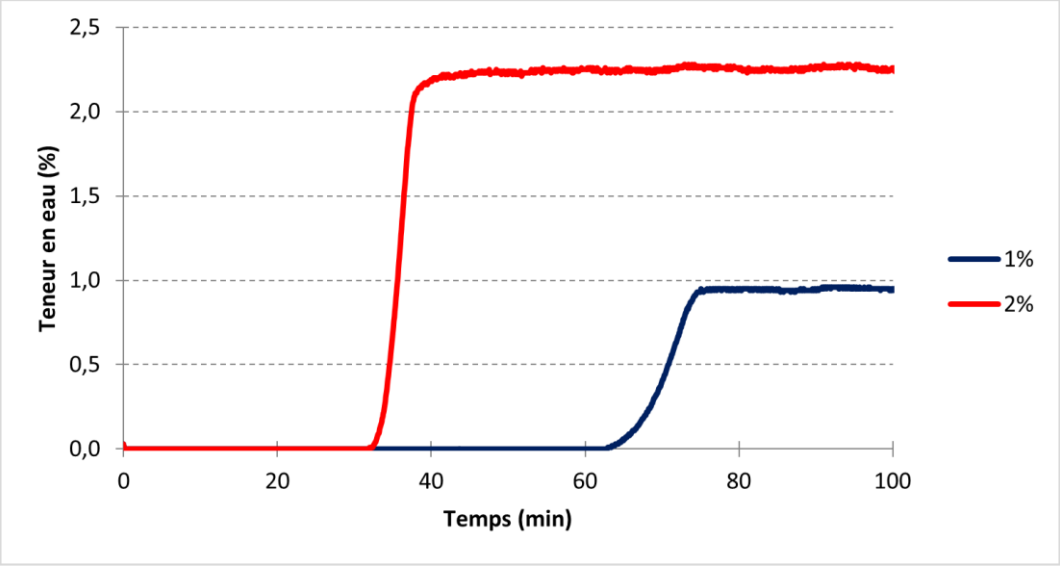
Les gaz d'échappement diesel étant composés d'environ 10 % de vapeur d'eau (concentration volumique), des expériences ont été menées en présence d'humidité dans le mélange gazeux afin de déterminer l'influence de la vapeur d'eau sur l'adsorption. L'appareil FTIR utilisé ne permet pas d'analyser des mélanges composés de plus de 2 % de vapeur d'eau ; les teneurs en eau étudiées doivent donc être inférieures à cette valeur. Les mélanges ont ainsi été réalisés avec 1 et 2 % de vapeur d'eau, ce qui permet tout de même de caractériser l'influence de la teneur en eau du mélange gazeux. Avant chaque adsorption, une étape de désorption thermique a été menée afin d'éliminer toute trace d'eau liée dans les échantillons et ainsi en déduire l'influence de l'eau présente uniquement dans le mélange gazeux. Dans un premier temps, l'adsorption de vapeur d'eau diluée dans N_2 a été étudiée par des mesures de fronts de percée sur la zéolithe Na Y 2,55. Ensuite,

l'adsorption du mélange NO / NO_2 a été réalisée en présence de vapeur d'eau. Ceci permet de voir l'influence de la présence de vapeur d'eau sur l'adsorption de NO et NO_2 mais aussi l'influence de NO et NO_2 sur l'adsorption de la vapeur d'eau. Comme les gaz d'échappement diesel contiennent également du dioxygène, l'adsorption du mélange NO / NO_2 en présence d'eau a été menée en milieu oxydant, c'est-à-dire avec 8,5 % d'O_2 dans le flux gazeux.

1. Adsorption de vapeur d'eau seule

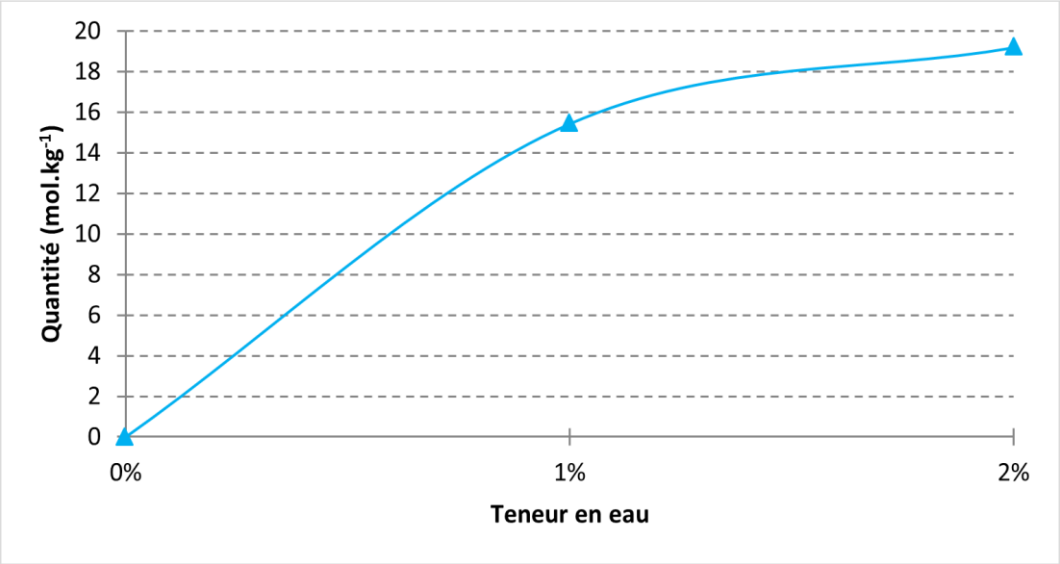
Le graphe 4.20 montre les fronts de percée de H_2O au cours de son adsorption pour laquelle 1 et 2 % de vapeur d'eau ont été dilués dans N_2. Le graphe 4.21 présente les quantités de H_2O retenues au cours de chaque expérience.

Lors de l'adsorption avec 1 % de vapeur d'eau, la percée se produit au bout de 65 min et H_2O atteint une concentration d'équilibre égale à 0,95 %. Avec 2 %, H_2O perce au bout de 35 min et atteint la concentration de 2,27 %, ce qui est supérieure à sa concentration d'entrée. Cet écart est probablement dû à l'analyseur FTIR qui perd en précision lorsque l'humidité devient trop élevée dans le mélange gazeux. Lorsque la teneur en eau du mélange est doublée, le temps de claquage de H_2O est quasiment divisé par deux.



Graphe 4.20 : Concentrations de sortie de H_2O au cours de son adsorption avec N_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Concernant la quantité de H_2O retenue à l'équilibre (graphe 4.21), elle augmente de 24 % lorsque la teneur en eau passe de 1 à 2 % pour atteindre 19,2 $mol.kg^{-1}$ soit 345 $g_{H2O}.kg_{NaY}^{-1}$. La prise en masse de l'adsorbant avoisine ainsi les 35%. Ces capacités d'adsorption sont très élevées par rapport aux quantités de NOx vues précédemment, ce qui indique que la zéolithe Na Y 2,55 a une forte affinité pour l'eau qui peut potentiellement inhiber l'adsorption des autres composés.



Graphe 4.21 : Quantités de H_2O retenues à l'équilibre en fonction de sa teneur dans le gaz vecteur N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Par comparaison avec les isothermes réalisées par manométrie d'adsorption à 20°C (graphe 3.12), les quantités d'eau adsorbées à 30°C suite à des mesures en dynamique sont plus élevées. Théoriquement, plus la température d'adsorption est élevée, plus la quantité adsorbée est faible [40]. Ici, la tendance est inversée. Cependant, cette évolution peut s'expliquer par le mode de préparation des échantillons qui est différent selon la méthode employée. En effet, pour les isothermes d'adsorption par manométrie, l'échantillon a été chauffé jusque 200°C avec mise sous vide. Pour les mesures en dynamique, les échantillons ont été chauffés jusque 400°C. Ceci laisse supposer que plus d'impuretés et d'eau liée ont pu être désorbés, libérant ainsi un plus grand nombre de sites d'adsorption disponibles pour la vapeur d'eau.

2. Adsorption du mélange NO / NO_2 en présence de vapeur d'eau

Le graphe 4.22 présente les fronts de percée de NO et NO_2 au cours de l'adsorption du mélange composé de NO, NO_2 et O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 préalablement chauffée à 400°C. Les mélanges ont été étudiés en présence de 1 et 2 % de vapeur d'eau. Ils sont comparés à un mélange gazeux sec (0 % de vapeur d'eau). Dans un premier temps, les fronts de percée de chaque espèce seront détaillés puis les corrélations entre les différents composés seront expliquées.

Fronts de percée de NO :

D'après le graphe 4.22, que ce soit en absence ou en présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, NO perce en moins de 30 s. En absence de vapeur d'eau, il atteint sa concentration d'équilibre de 223 ppm au bout de 200 min environ. En présence de vapeur d'eau, les fronts sont différents. Avec 1 % de vapeur d'eau, NO atteint dans un premier temps 220 ppm. Ensuite, la pente du front de percée devient moins raide et la concentration de sortie de NO atteint un maximum

égale à 480 ppm. La concentration de sortie chute alors jusque 420 ppm environ puis diminue progressivement jusqu'à atteindre la concentration d'équilibre, égale à 356 ppm. Avec 2 % de vapeur d'eau, l'allure du front de NO est similaire. NO atteint rapidement 320 ppm puis plus lentement 480 ppm. Sa concentration diminue ensuite jusque 410 ppm puis très lentement jusque 352 ppm au bout de 40 h. Les deux pentes observées avant la concentration maximale sont aussi visibles sur les fronts de percée de NO effectués par Sultana *et al.* [86] sur la zéolithe Na Y lors de l'adsorption de NO / NO_2 / CO_2 / H_2O / O_2. La première pente, qui est la pente la plus raide, correspond à la phase d'adsorption de NO. Quant à la seconde pente, moins raide, elle traduit la consommation de NO pour former NO_2 par la réaction 4.2. Plus la teneur en eau est importante dans le milieu, plus ces deux pentes sont raides et moins NO est retenu dans la zéolithe (graphe 4.23). Ceci peut s'expliquer par le fait que la vapeur d'eau peut inhiber l'adsorption d'O_2 sur les sites cationiques de la zéolithe. Ce mécanisme est indispensable à la transformation de NO en NO_2 par la réaction 4.2. En conséquence, la transformation de NO diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Ce phénomène de compétition entre O_2 et H_2O a également été observé par Sun *et al.* [157] sur la zéolithe MFI.

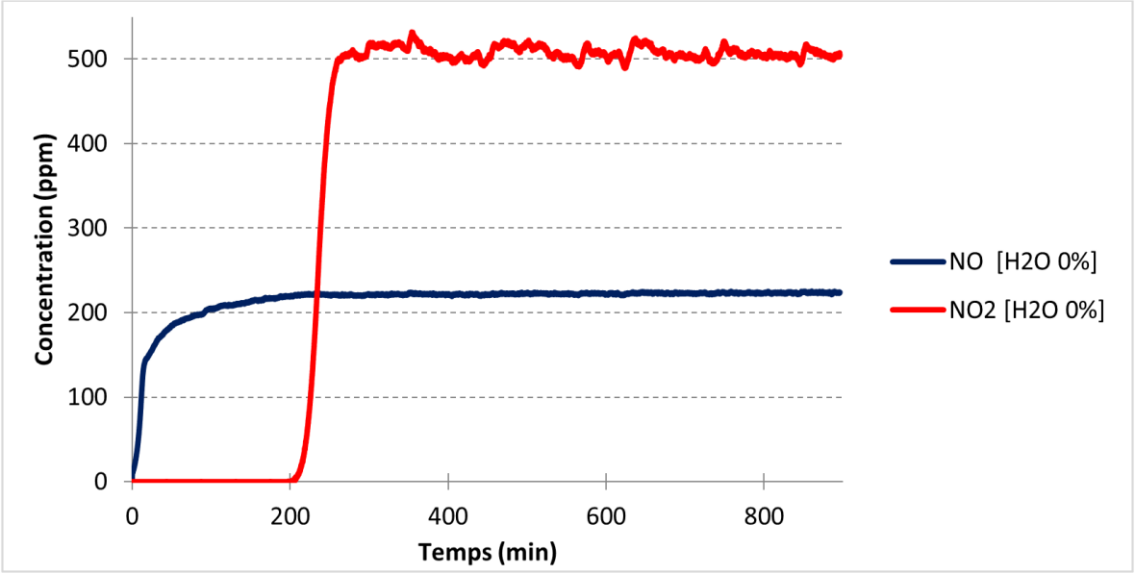
$$2\ NO + O_{2\ gaz} \rightarrow 2\ NO + 2\ O^*_{surface} \rightarrow 2\ NO_2$$ Réaction 4.2 [148]

Fronts de percée de NO_2 :

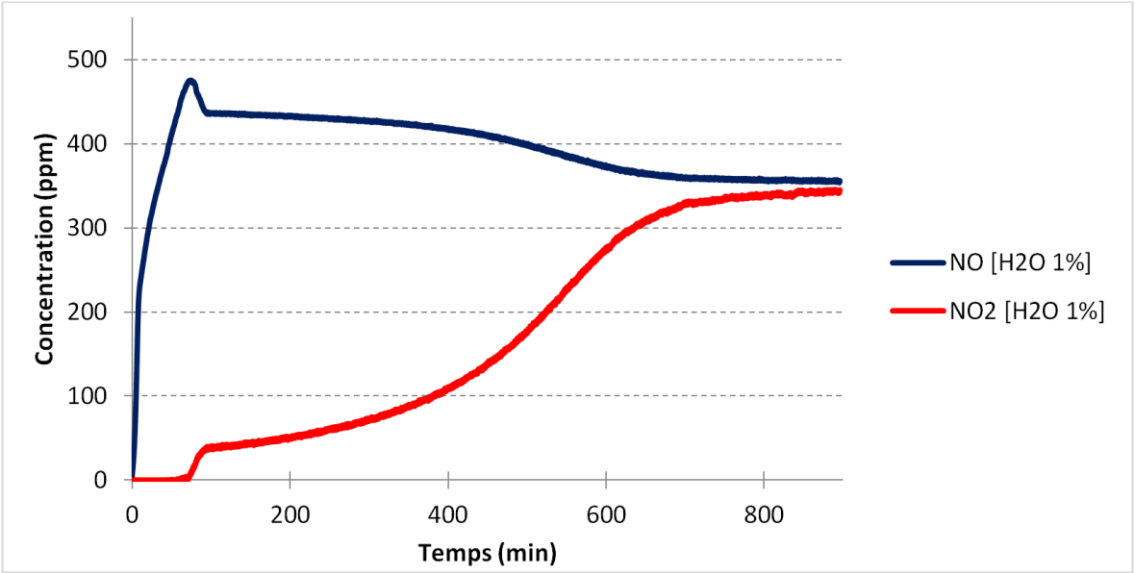
Concernant l'adsorption de NO_2, plus il y a de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, plus le temps de claquage de NO_2 est court. Selon l'humidité présente, l'allure des fronts est différente. En effet, en absence de vapeur d'eau, NO_2 perce au bout de 200 min et sa concentration de sortie atteint immédiatement sa valeur maximale, égale à 507 ppm. En présence de vapeur d'eau, lorsque le claquage se produit, la concentration de sortie de NO_2 atteint rapidement un palier puis l'équilibre est atteint après plusieurs heures d'adsorption. Avec 1 % de teneur en eau, le claquage se produit au bout de 55 min, le premier palier est à 40 ppm et la concentration d'équilibre égale à 341 ppm. Avec 2 % de vapeur d'eau, le claquage s'effectue au bout de 4 min, le premier palier se situe à 90 ppm et la concentration d'équilibre est de 328 ppm. Donc plus la teneur en eau dans le mélange est importante, plus le palier est élevé et plus le temps d'atteinte de l'équilibre est long. Ces phénomènes sont certainement dus à la réaction 4.3 qui se produit en présence d'eau. NO_2 est alors consommé pour produire NO. Il est également important de noter que, lorsque le mélange gazeux est humide, la concentration d'équilibre est proche de 350 ppm ce qui est égal à la concentration d'entrée de NO_2. Cela signifie que, en présence de vapeur d'eau dans le gaz, la réaction 4.2 ne semble pas se produire. En effet, la vapeur d'eau étant en compétition avec O_2, elle peut bloquer ses sites d'activation ce qui empêche par la suite la formation de NO_2 [157].

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$$ Réaction 4.3 [62]

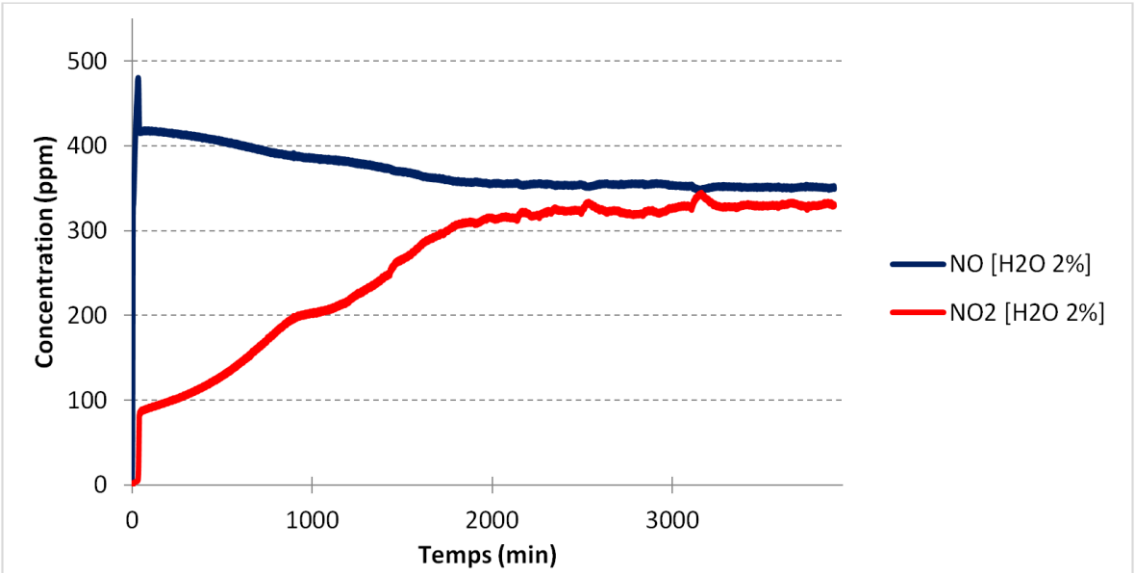
(a)



(b)



(c)

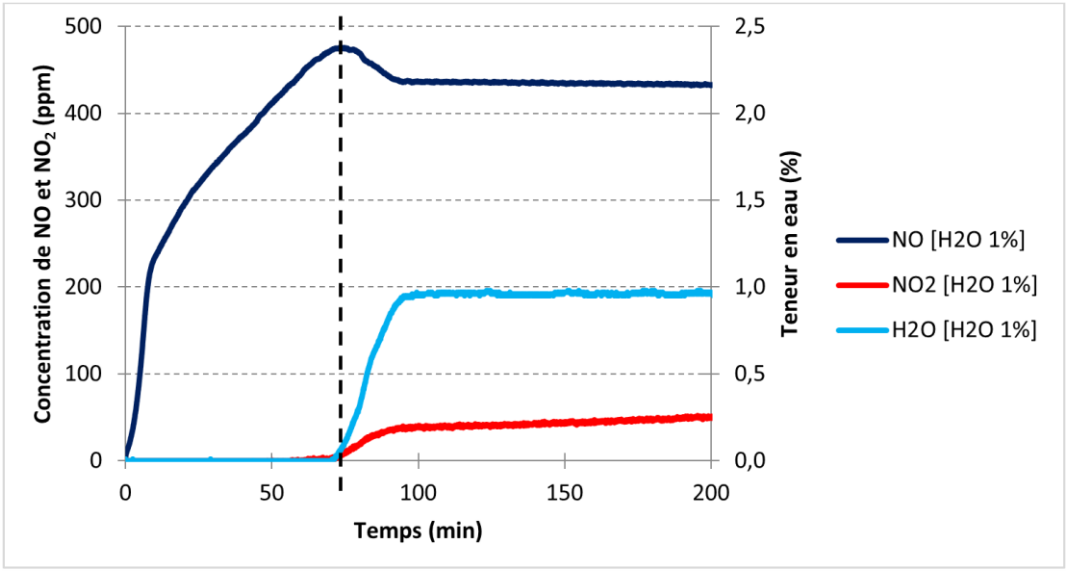


Graphe 4.22 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a), 1 % (b) et 2 % (c) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux

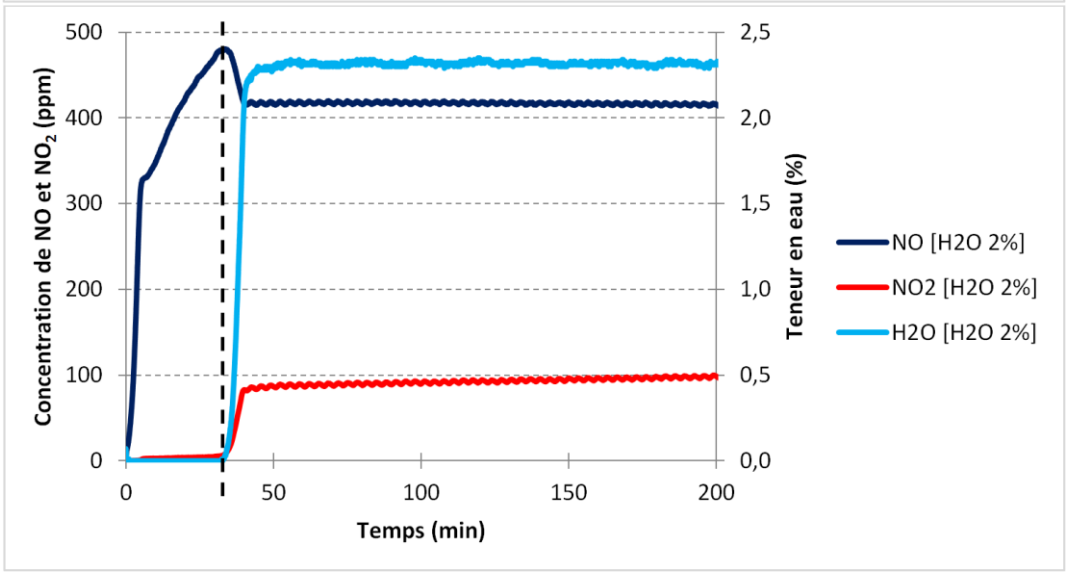
Fronts de percée de H_2O :

Le graphe 4.23 présente les fronts de percée de H_2O avec ceux de NO et NO_2 (zoom du graphe 4.22). Avec 1 % de vapeur d'eau dans le mélange, H_2O perce au bout de 70 min et atteint 0,95 %, sa concentration d'équilibre, en 30 min. Avec 2 % de vapeur d'eau dans le mélange, la percée se produit au bout de 35 min et H_2O atteint immédiatement la concentration de 2,27 %. Lorsque la teneur en eau du mélange est doublée, le temps de claquage de H_2O est divisé par deux. Ces données sont similaires à celles relevées lors de l'adsorption de vapeur seule sur la zéolithe Na Y avec un temps de claquage égal à 65 min lors de l'adsorption de 1 % de vapeur d'eau et 35 min avec 2 % (graphe 4.20). La présence de NO, NO_2 et O_2 dans le flux gazeux ne perturbent donc pas l'adsorption de H_2O qui semble occuper les sites d'adsorption en priorité par rapport aux autres composés.

(a)



(b)



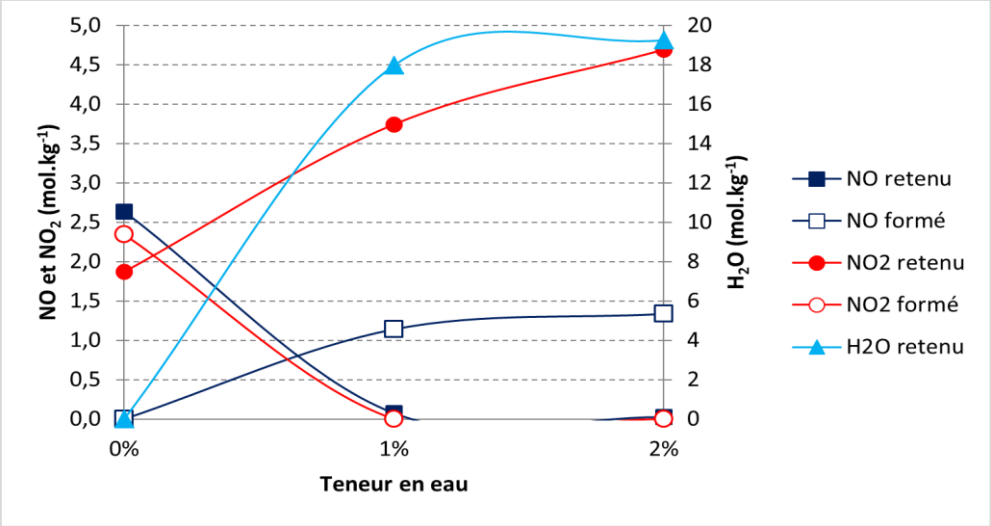
Graphe 4.23 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % (a) et 2 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.22

Corrélations entre NO, NO_2 et H_2O :

Le graphe 4.23 montre que NO_2 et H_2O percent en même temps et que la concentration maximale de NO est atteinte au même instant. Les pointillés verticaux montrent bien que les trois phénomènes s'effectuent au même moment, que ce soit en présence de 1 % ou 2 % d'eau dans le mélange. Le pic de NO à cet instant est appelé « roll-up » et correspond à l'expulsion de molécules de NO présente dans la zéolithe. Il apparait uniquement lorsque le mélange est humide. Même s'il se produit en même temps que la percée de NO_2, il est donc dû à la vapeur d'eau et semble amplifié au fur et à mesure que la teneur en eau du mélange augmente.

Le graphe 4.24 indique les quantités retenues et/ou formées de NO, NO_2 et H_2O en fonction de la teneur en eau du mélange gazeux. Les quantités ont été calculées à t = 900 min. Comme précédemment, la quantité dite retenue fait référence à la quantité adsorbée sur la zéolithe Na Y et/ou à la quantité transformée par réaction chimique.

Les quantités de NO retenues et NO_2 formées évoluent de la même manière ; ce qui correspond à la réaction 4.2. Lorsque le mélange gazeux est humide, ces quantités tendent vers zéro. Donc, en présence de vapeur d'eau, NO n'est plus retenu sur la zéolithe et NO_2 n'est plus formé. A l'inverse, plus la teneur en eau est élevée, plus la quantité de NO formée est importante. En effet, en présence d'H_2O, la réaction 4.3 se produit, ce qui engendre la formation de NO. Mais comme la présence d'H_2O empêcherait l'activation d'O_2 présent à la surface de la zéolithe, NO n'est pas consommé pour produire NO_2 selon la réaction 4.2. C'est pourquoi plus le mélange contient de vapeur d'eau, plus la quantité de NO formée est importante. Cette évolution est identique à celle de NO_2 retenu : plus la teneur en eau augmente, plus la quantité de NO_2 retenue est importante. En conséquence, la pente du front de percée de NO_2 est de moins en moins raide au fur et à mesure que la vapeur d'eau augmente. Donc, même si le temps de claquage de NO_2 est plus court en présence de vapeur d'eau, la quantité de NO_2 retenue est plus élevée.



Graphe 4.24 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le tableau 4.4 référence les temps de claquage de NO_2 et les concentrations de sortie de NO, NO_2 et des NOx à l'équilibre.

Il montre que plus la concentration de H_2O dans le flux gazeux est élevée, plus le temps de claquage de NO_2 est faible. Cela prouve bien que NO_2 et H_2O sont en compétition pour les mêmes sites d'adsorption, comme le suggère Sun *et al.* [157]. En présence de vapeur d'eau, les concentrations de sortie à l'équilibre de NO et NO_2 sont proches de 350 ppm. Cela indique que NO n'est pas consommé pour former NO_2 par la réaction 4.2 puisque les sites d'activation d'O_2 sont bloqués par la présence d'H_2O. La concentration de sortie des NOx est d'environ 700 ppm pour les trois expériences (écart relatif maximum de 4,3 % avec la concentration d'entrée en absence de vapeur d'eau dans le mélange) donc, à priori, la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux n'engendre pas d'autres réactions chimiques que celles déjà identifiées. Si NO et/ou NO_2 étaient formés ou consommés par une autre réaction, la concentration de sortie ne serait pas égale à celle d'entrée.

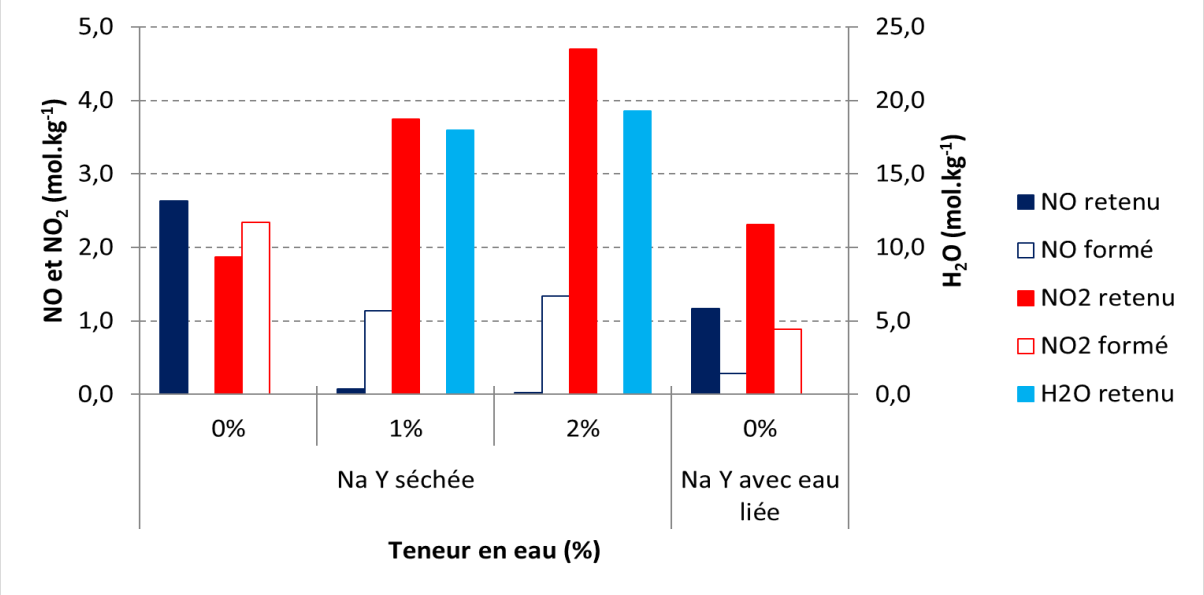
Tableau 4.4 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 en présence de 0, 1 et 2 % de vapeur d'eau à 30°C sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Expérience	**Temps de claquage NO_2 (min)**	**Concentration de sortie à l'équilibre (ppm)**		
		NO	**NO_2**	**NOx**
NO / NO_2 / O_2 / N_2	200	223	507	730
NO / NO_2 / O_2 / N_2 [H_2O 1%]	55	356	341	697
NO / NO_2 / O_2 / N_2 [H_2O 2%]	4	352	328	680

Comme en présence d'eau liée dans les échantillons, l'analyse des spectres infrarouges pendant l'étape de désorption montre que, lorsque de la vapeur d'eau est présente dans le mélange gazeux, HNO_3 est relargué, ce qui prouve que la réaction 4.3 se produit bien. Il est important de souligner que HNO_3 formé reste piégé à l'intérieur de la zéolithe et n'est désorbé qu'à partir de 130°C.

III. Conclusion sur l'influence de la teneur en eau

Que ce soit en présence d'eau liée ou de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, la présence d'eau lors de l'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 entraîne la formation de NO et de HNO_3 par la réaction 4.3. Le graphe 4.25 montre que la quantité de NO formée est plus importante en présence de vapeur d'eau dans le mélange que lorsque de l'eau liée est restée dans la zéolithe, la quantité d'eau disponible étant alors limitée. En conséquence, la quantité de NO_2 retenue est également plus élevée en présence de vapeur d'eau. Ces observations confirme la réaction 4.3 puisque plus il y a d'eau disponible, plus NO_2 est retenu et plus la formation de NO est importante. La présence de vapeur d'eau inhibe la rétention de NO et ainsi la formation de NO_2 par la réaction 4.2. En présence d'O_2, l'eau liée permet la formation de NO_2 mais en quantité moins importante qu'avec une zéolithe préalablement chauffée à 400°C. Cela confirme qu'une compétition a lieu entre O_2 et la vapeur d'eau, comme l'ont également observé Sun *et al.* [157].



Graphe 4.25 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée ou contenant de l'eau liée

D. Influence de la température

L'adsorption du mélange NO / NO_2 en présence d'O_2 a été réalisée à 30, 40, 60, 90 et 120°C afin d'évaluer l'influence de la température sur les capacités de piégeage de la zéolithe Na Y 2,55. En effet, la température moyenne des gaz d'échappement diesel des véhicules non routiers à leur sortie d'un filtre à particules est de 120°C. Or, le phénomène d'adsorption est exothermique donc plus la température est élevée, plus les capacités d'adsorption d'un matériau sont faibles. Cependant, un accroissement de la température a tendance à augmenter la vitesse d'une réaction chimique (loi d'Arrhénius). L'objectif est donc d'étudier l'influence de ce paramètre sur les réactions chimiques mises en évidence précédemment.

Avant chaque front de percée, les échantillons ont subi une étape de désorption thermique à 400°C sous flux d'azote afin d'éliminer l'eau liée à l'intérieur des pores. Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées en absence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux jusqu'à la température maximale de 120°C. Des fronts de percée ont ensuite été menés en présence de 1 et 2 % de vapeur d'eau dans le mélange gazeux à 60°C et en présence de 1 % de vapeur d'eau à 90°C.

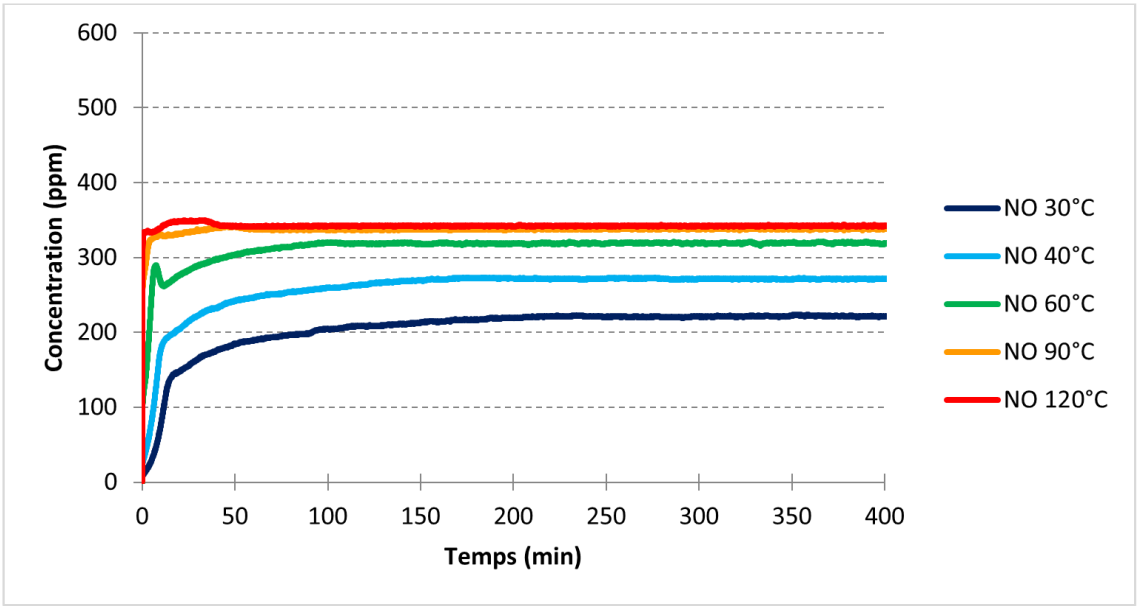
I. Absence de vapeur d'eau

Le graphe 4.26 présente les fronts de percée de NO et NO_2 au cours de leur adsorption en présence de 8,5 % d'O_2 et de N_2.

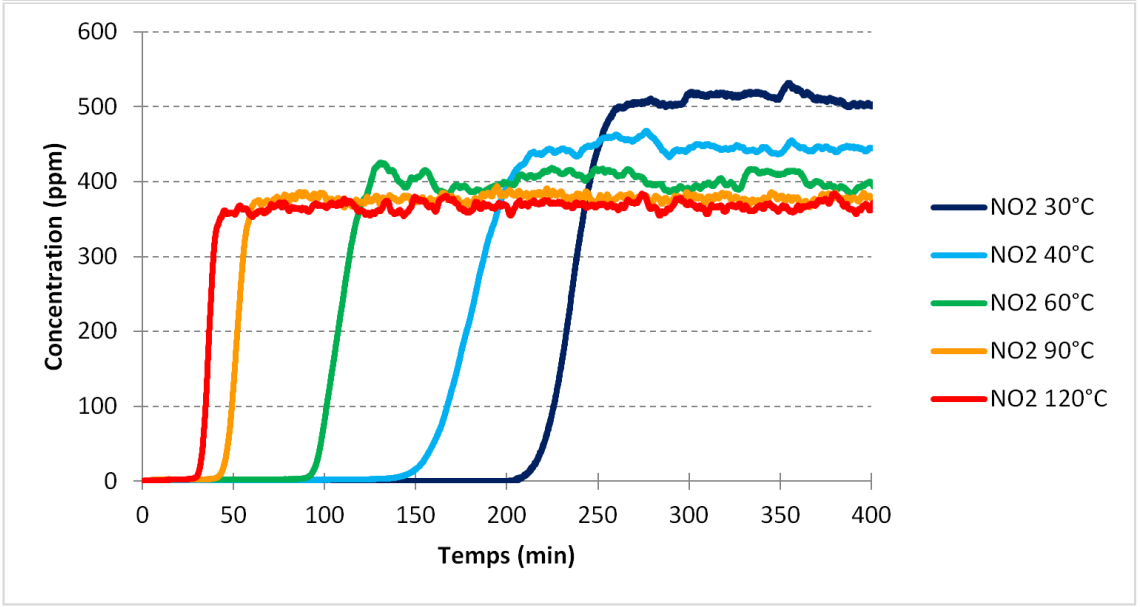
Comme supposé précédemment, une augmentation de la température d'adsorption entraîne la diminution des quantités de NO et NO_2 retenues sur la zéolithe Na Y. Il est également important de remarquer que plus la température augmente, plus les concentrations de NO et NO_2 à l'équilibre sont centrées autour des valeurs d'entrées, égales à 350 ppm. Cela signifie que l'augmentation de la température réduit la formation de NO_2 par la réaction 4.2. Pourtant, un accroissement de la température a tendance à augmenter la vitesse d'une réaction et donc le flux de produits générés ; NO_2 dans le cas présent. Mais, à l'évidence, le phénomène prépondérant est la diminution de l'activation des sites oxygénés présents à la surface de la zéolithe par adsorption d'O_2 sur les sites cationiques ce qui engendre une réduction de la formation de NO_2 par la réaction 4.2.

$$2\ NO + O_{2\ gaz} \rightarrow 2\ NO + 2\ O^*_{surface} \rightarrow 2\ NO_2$$ Réaction 4.2 [148]

(a)



(b)



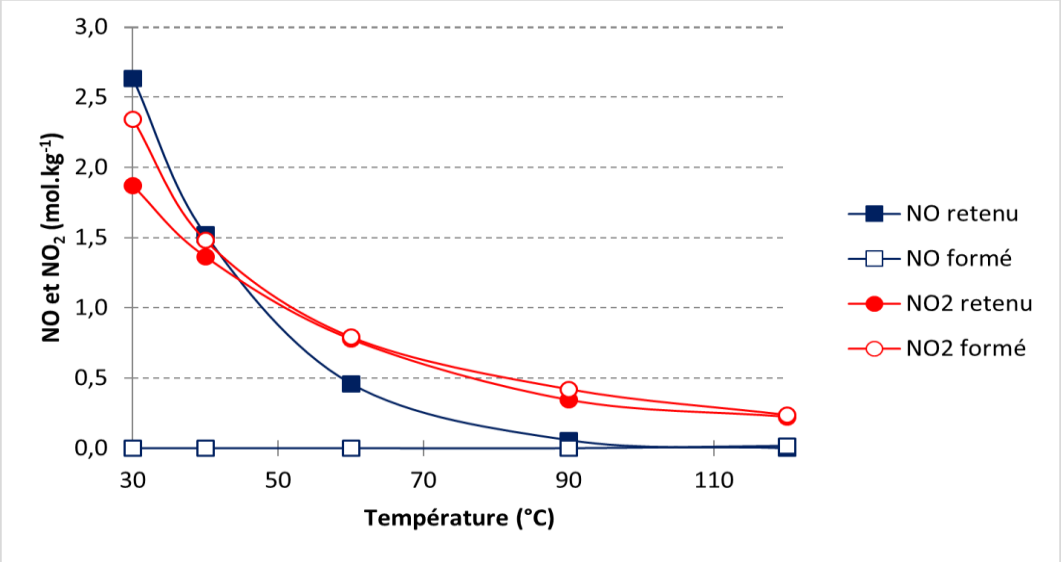
Graphe 4.26 : Concentrations de sortie de NO (a) et NO_2 (b) au cours de l'adsorption à différentes températures de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le tableau 4.5 donne les valeurs des temps de claquage de NO_2 ainsi que les concentrations de sortie à l'équilibre de NO, NO_2 et des NOx totaux en fonction de la température d'adsorption. L'augmentation de la température d'adsorption entraîne une diminution du temps de claquage de NO_2, une augmentation de la concentration de sortie à l'équilibre de NO et une diminution de cette concentration pour NO_2.

Tableau 4.5 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx en fonction de la température d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2

Température (°C)	Temps de claquage de NO_2 (min)	Concentration de sortie (ppm)		
		NO	NO_2	NOx
30	200	223	507	730
40	140	272	446	718
60	90	320	400	720
90	40	339	378	717
120	30	342	368	710

Le graphe 4.27 indique les quantités retenues et formées de NO et NO_2 en fonction de la température d'adsorption. Mis à part la quantité de NO formée qui est nulle quel que soit la température d'adsorption, les autres quantités diminuent lorsque la température augmente ce qui est en adéquation avec les observations effectuées à partir du graphe 4.26 : une augmentation de la température provoque une baisse de la quantité de NO_2 adsorbé sur la zéolithe et une diminution de la transformation de NO en NO_2.



Graphe 4.27 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à différentes températures de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

II. Présence de vapeur d'eau

1. 60°C

L'influence de la température a également été étudiée en présence de vapeur d'eau. A 60°C, les mélanges composés de NO, NO_2, O_2 et de 1 ou 2 % de vapeur d'eau ont été comparés à un mélange sec. Le graphe 4.28 présente les fronts de percée de NO et NO_2 au cours de ces expériences. Dans un

premier temps, comme pour les expériences à 30°C, les fronts de percée de chaque espèce seront détaillés puis les corrélations entre les différents composés seront expliquées.

Fronts de percée de NO :

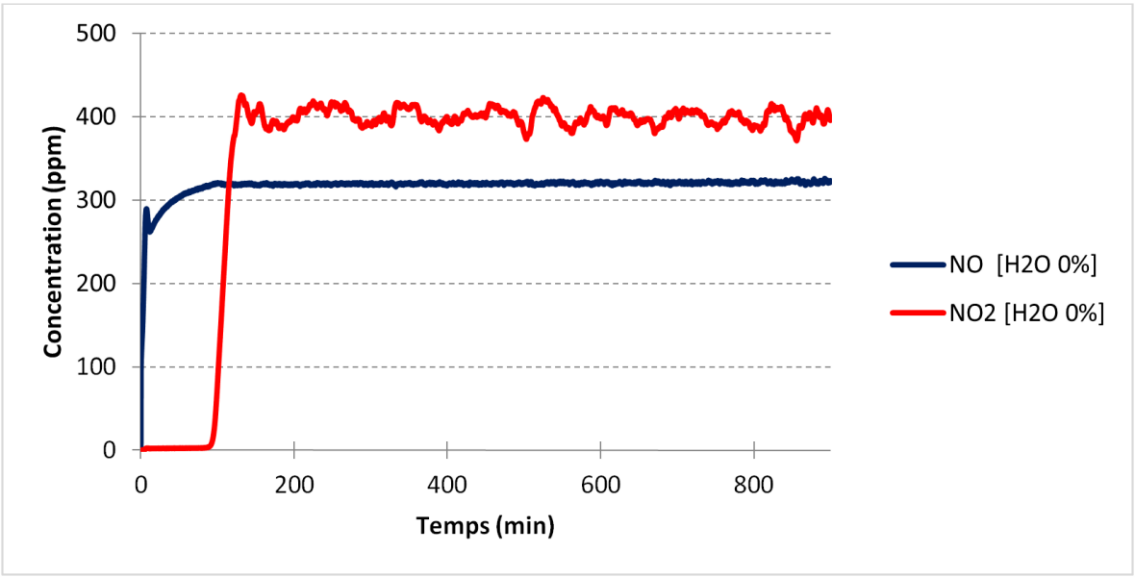
En absence de vapeur d'eau dans le mélange, NO atteint immédiatement sa concentration d'équilibre, égale à 320 ppm. Avec 1 % de vapeur d'eau, la concentration de sortie de NO atteint rapidement 355 ppm puis plus lentement son maximum à 463 ppm. Elle chute ensuite jusque 445 ppm où un palier est atteint puis diminue progressivement jusque 354 ppm. Avec 2 % de vapeur d'eau, NO atteint dans un premier temps 405 ppm puis 463 ppm. Elle diminue ensuite brutalement jusqu'à 445 ppm et enfin progressivement jusque 350 ppm. Comme à 30°C (graphe 4.22), le graphe 4.29 montre que les deux pentes en début de percée sont plus raides lorsque la vapeur d'eau dans le flux gazeux augmente. Cette évolution peut être expliquée par la compétition entre NO, O_2 et H_2O pour les sites d'adsorption dans la zéolithe Na Y ce qui empêche la réaction 4.2 de se produire.

Fronts de percée de NO_2 :

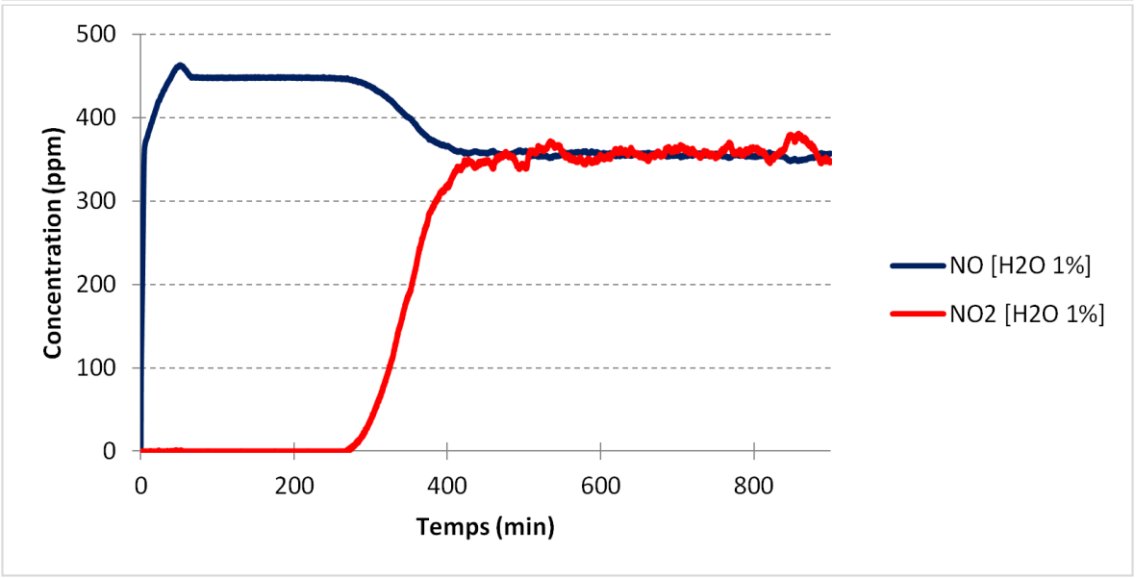
Contrairement à NO, les fronts de percée de NO_2 à 60°C ont des allures différentes de ceux obtenus à 30°C (graphe 4.22). A 60°C et en absence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, NO_2 perce au bout de 90 min et atteint sa concentration d'équilibre de 400 ppm en moins de 1 h. Avec 1 % de teneur en eau, NO_2 est retenu dans la zéolithe pendant 270 min et atteint 359 ppm au bout de 4 h. Avec 2 %, NO_2 perce au bout de 200 min et sa concentration de sortie se stabilise à 341 ppm au bout de 4 h. L'évolution des fronts de percée en fonction de la teneur en eau est donc différente par rapport à ceux effectués à 30°C. En effet, à 30°C, plus la teneur en eau dans le mélange est importante, plus le temps de claquage de NO_2 est faible. A 60°C, la présence de vapeur d'eau permet d'augmenter le temps de claquage et la rétention de NO_2. Ceci peut s'expliquer par la formation de NO_2 (réaction 4.2) qui ne se produit quasiment plus à 60°C (graphe 4.27). Cela signifie qu'à cette température, les phénomènes présents sont l'adsorption de NO_2 et sa consommation par la réaction 4.3. Il n'y a alors pas de production de NO_2 par la réaction 4.2 ce qui peut expliquer une rétention plus importante à 60°C qu'à 30°C. La vapeur d'eau a pour effet de modifier la pente du front de percée de NO_2 : le temps écoulé entre la percée de NO_2 et l'équilibre est d'environ quatre heures en milieu humide alors que cette période de temps est seulement d'une heure en absence de vapeur d'eau. Cette évolution peut être expliquée par la réaction 4.3 qui se produit uniquement en présence d'eau. NO_2 est alors consommé pour former NO. La pente des fronts de percée traduit donc la cinétique de la réaction 4.3. Comme à 30°C, en présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux (graphe 4.22), la concentration d'équilibre est de 350 ppm. Ceci laisse supposer que H_2O empêche l'activation des sites oxygénés de la zéolithe donc la réaction 4.2 ne se produit pas. Ainsi, aucune molécule de NO n'est consommée pour former NO_2.

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO \qquad \text{Réaction 4.3 [62]}$$

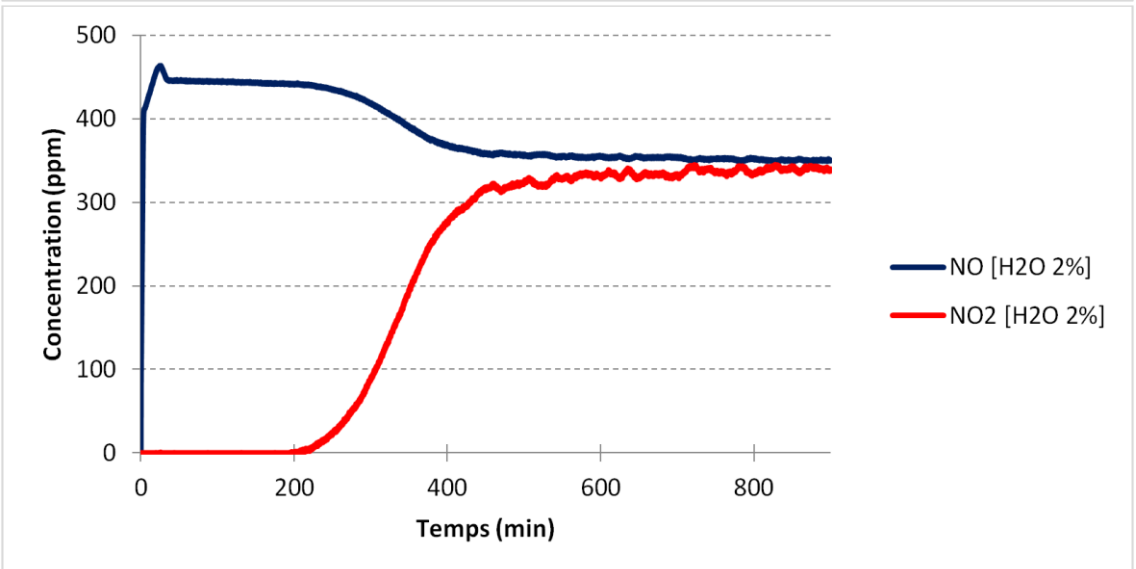
(a)



(b)



(c)

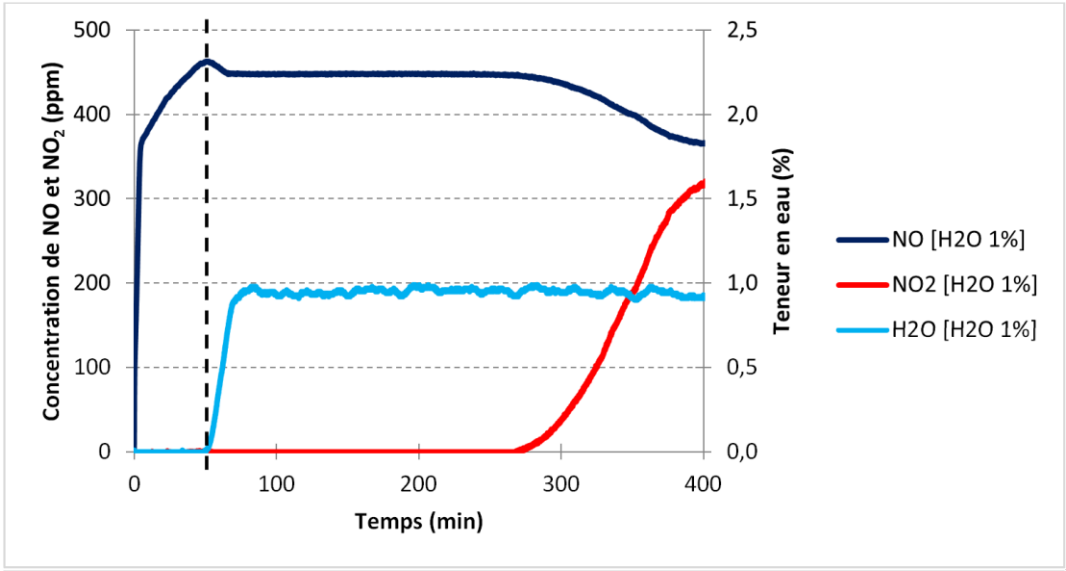


Graphe 4.28 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a), 1 % (b) et 2 % (c) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux

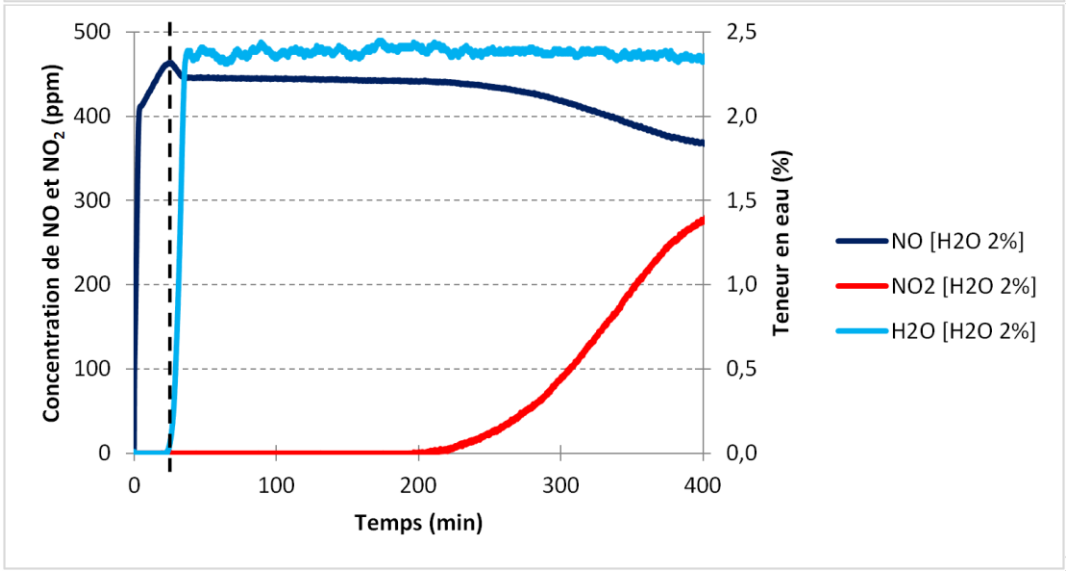
Fronts de percée de H_2O :

Le graphe 4.29 présente les fronts de percée de H_2O (zoom du graphe 4.28). Avec 1 % de vapeur d'eau dans le mélange, H_2O perce au bout de 50 min et atteint 0,93 %, sa concentration d'équilibre. Avec 2 % de vapeur d'eau dans le mélange, la percée se produit au bout de 25 min et H_2O atteint la concentration de 2,33 %. Comme à 30°C, lorsque la teneur en eau est doublée, le temps de claquage de H_2O est divisé par deux. Lorsque la température est augmentée de 30 à 60°C, les temps de claquage de H_2O sont réduits d'environ 30 %. Ceci montre que la température d'adsorption a un impact sur la rétention de l'eau dans la zéolithe Na Y (graphe 4.23 et graphe 4.29) et prouve l'exothermicité de l'adsorption de l'eau.

(a)



(b)



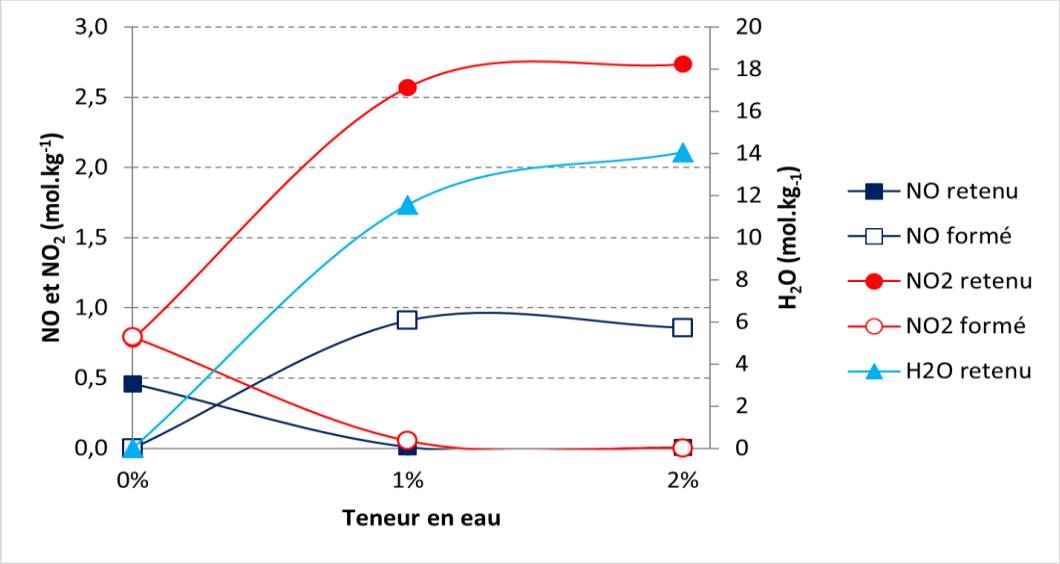
Graphe 4.29 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % (a) et 2 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.28

Corrélations entre NO, NO_2 et H_2O :

Comme le montre le graphe 4.29, H_2O et NO sont liés. En effet, un « roll-up » de NO est observé à l'instant où H_2O perce. Les traits verticaux en pointillés permettent de mieux visualiser la corrélation entre les courbes. Contrairement aux fronts effectués à 30°C, la percée de NO_2 ne s'effectue pas en même temps que le « roll-up » de NO ce qui confirme que l'expulsion de NO serait provoquée par l'adsorption de H_2O dans la zéolithe.

Le graphe 4.30 montre les corrélations existantes entre les différents composés analysés. Les quantités retenues et formées indiquées ont été calculées à t = 900 min lorsque les composés étaient supposés à l'équilibre.

Les quantités de NO retenues et NO_2 formées évoluent de la même manière. Comme à 30°C (graphe 4.24), plus la teneur en eau augmente, plus ces quantités diminuent. En effet, NO retenu et NO_2 formé sont liés par la réaction 4.2 qui semble inhibée par la présence d'eau dans le gaz vecteur. A l'inverse, les deux autres grandeurs observées, à savoir NO formé et NO_2 retenu, augmentent en même temps que la teneur en eau. Ce lien entre les deux quantités provient de la réaction 4.3 qui a lieu lorsque de la vapeur d'eau est présente dans le flux gazeux.



Graphe 4.30 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le tableau 4.6 référence les temps de claquage de NO_2 et les concentrations de sortie de NO, NO_2 et des NOx à l'équilibre.

Il montre qu'à 60°C, le temps de claquage de NO_2 est maximum lorsque la teneur en eau est égale à 1 %. Par rapport à l'adsorption du mélange gazeux sec, le temps de claquage est multiplié par trois. Ceci provient du fait que, en présence de vapeur, la réaction 4.3 a lieu. NO_2 est alors consommé pour former HNO_3 et NO. Il y a donc moins de NO_2 ce qui explique que le temps de claquage soit

augmenté. Cependant, ce temps de claquage diminue lorsque la teneur en eau passe de 1 à 2 % ce qui peut être dû au phénomène de compétition entre NO_2 et H_2O pour les mêmes sites d'adsorptions [157]. Comme à 30°C, en présence de vapeur d'eau, les concentrations de sortie de NO et NO_2 se rapprochent de leur concentration d'entrée égale à 350 ppm. Cela indique que la vapeur d'eau empêche la formation de NO_2 par la réaction 4.2 en prenant la place des sites d'adsorption d'O_2 dans la zéolithe. La concentration de sortie des NOx est d'environ 700 ppm pour les trois expériences (écart relatif maximum de 2,9 % avec la concentration d'entrée) ; il ne semble donc pas y avoir d'autres phénomènes réactionnels.

Tableau 4.6 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 en présence de 0, 1 et 2 % de vapeur d'eau à 60°C sur la zéolithe Na Y séchée

Expérience	**Temps de claquage NO_2 (min)**	**Concentration de sortie à l'équilibre (ppm)**		
		NO	**NO_2**	**NOx**
NO / NO_2 / O_2 / N_2	90	320	400	720
NO / NO_2 / O_2 / N_2 [H_2O 1%]	270	354	359	713
NO / NO_2 / O_2 / N_2 [H_2O 2%]	200	350	341	691

2. 90°C

En présence de vapeur d'eau, le temps de claquage de NO_2 est augmenté lorsque la température d'adsorption passe de 30°C à 60°C. Une nouvelle adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 avec 1 % de vapeur d'eau a donc été réalisée à 90°C afin d'observer si le temps de claquage est de nouveau augmenté avec la température. Le graphe 4.32 présente les fronts de percée obtenus à 90°C. Comme précédemment, les fronts de percée de chaque espèce seront dans un premier temps analysés puis les corrélations entre les différents composés seront étudiées.

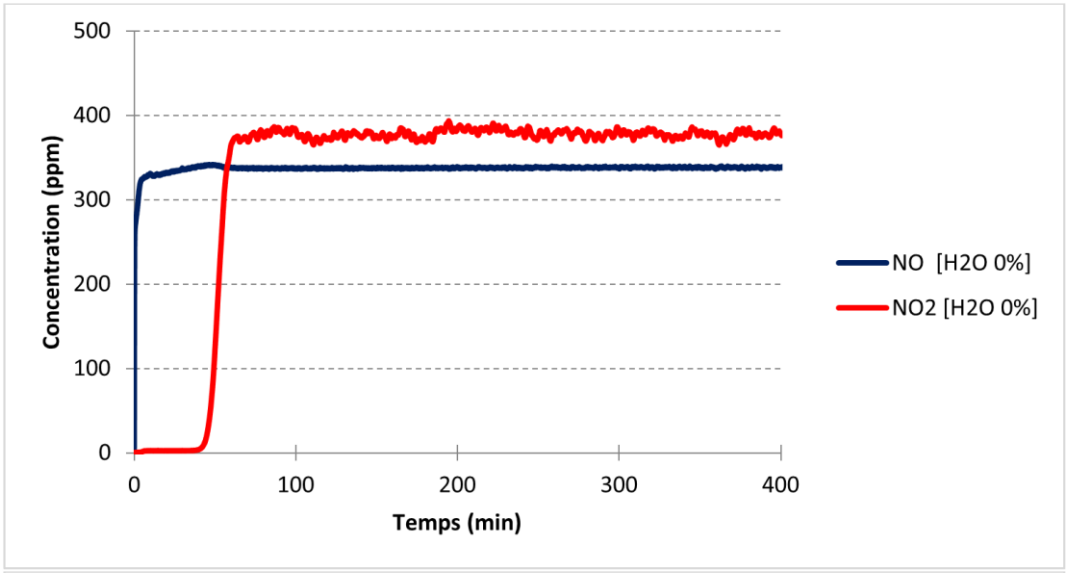
Fronts de percée de NO :

A 90°C, les fronts de percée de NO sont similaires à ceux obtenus à 30 et 60°C. En absence de vapeur d'eau dans le mélange, NO perce et atteint sa concentration d'équilibre égale à 339 ppm au bout de 10 min. Avec 1 % de teneur en eau, NO atteint un maximum de 458 ppm, diminue ensuite jusque 450 ppm où elle se stabilise avant de diminuer de nouveau pour atteindre l'équilibre à 357 ppm, c'est-à-dire proche de la concentration d'entrée de NO. Comme à 30 et à 60°C, les pentes correspondant à l'adsorption de NO puis à son oxydation en NO_2 (réaction 4.2) sont de plus en plus raides lorsque la teneur en eau augmente.

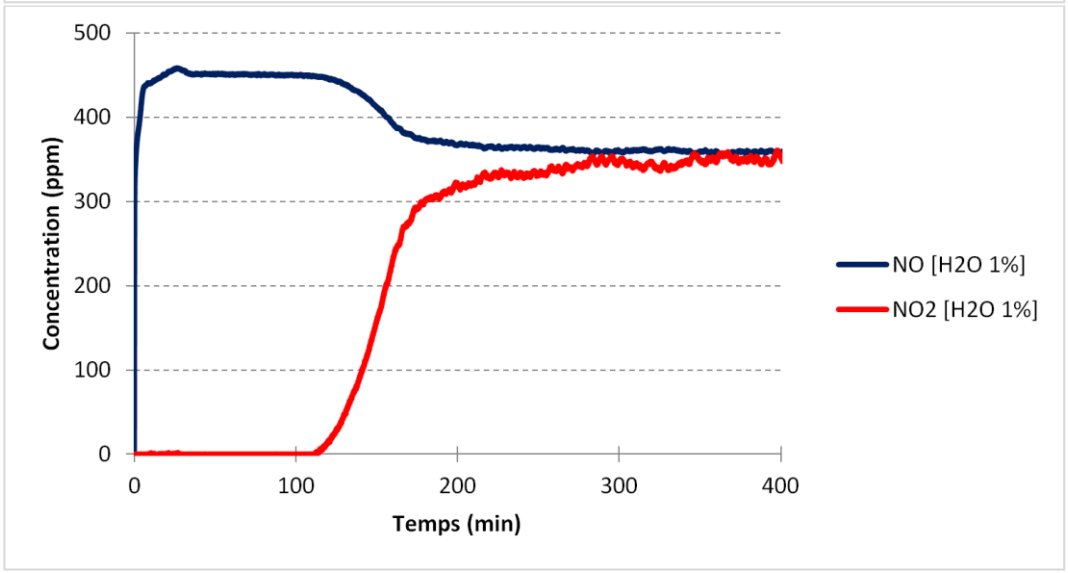
Fronts de percée de NO_2 :

A 90°C et en absence de vapeur d'eau dans le flux de gaz, NO_2 perce au bout de 40 min et atteint une concentration d'équilibre égale à 378 ppm. Avec 1 % de vapeur d'eau, NO_2 est retenu pendant 115 min puis atteint la concentration de 356 ppm. Il y a donc une augmentation du temps de claquage lorsque la teneur en eau passe de 0 à 1 % dans le mélange, comme à 60°C. La présence de vapeur d'eau modifie la pente du front de percée de NO_2, comme à 30 et 60°C, ce qui peut être expliqué par la réaction 4.3. Les concentrations à l'équilibre de NO et NO_2 sont toutes les deux proches de la concentration d'entrée, que ce soit avec 0 ou 1 % de vapeur d'eau dans le mélange. La réaction 4.2 ne semble donc pas se produire à 90°C lors de l'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 en présence de vapeur d'eau.

(a)



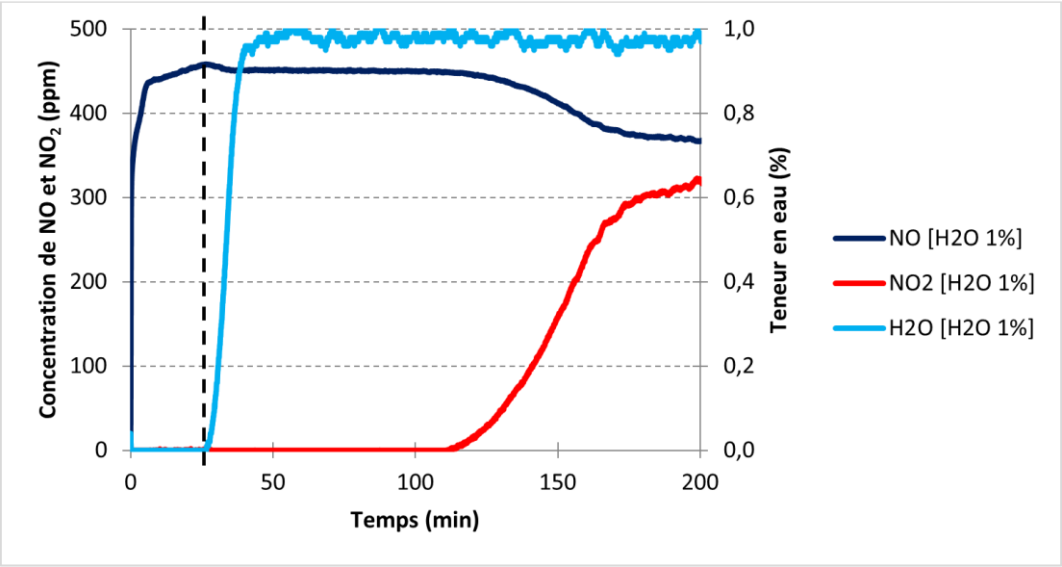
(b)



Graphe 4.31 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a) et 1 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux

Fronts de percée de H_2O :

Le graphe 4.32 présente les fronts de percée de H_2O (zoom du graphe 4.31). Avec 1 % de teneur en eau dans le mélange, H_2O est retenue dans la zéolithe pendant 27 min puis atteint la concentration de 0,97 %. Le temps de claquage est donc inférieur à ceux obtenus à 30 et 60°C qui sont respectivement de 70 et 50 min (graphe 4.23 et graphe 4.29).

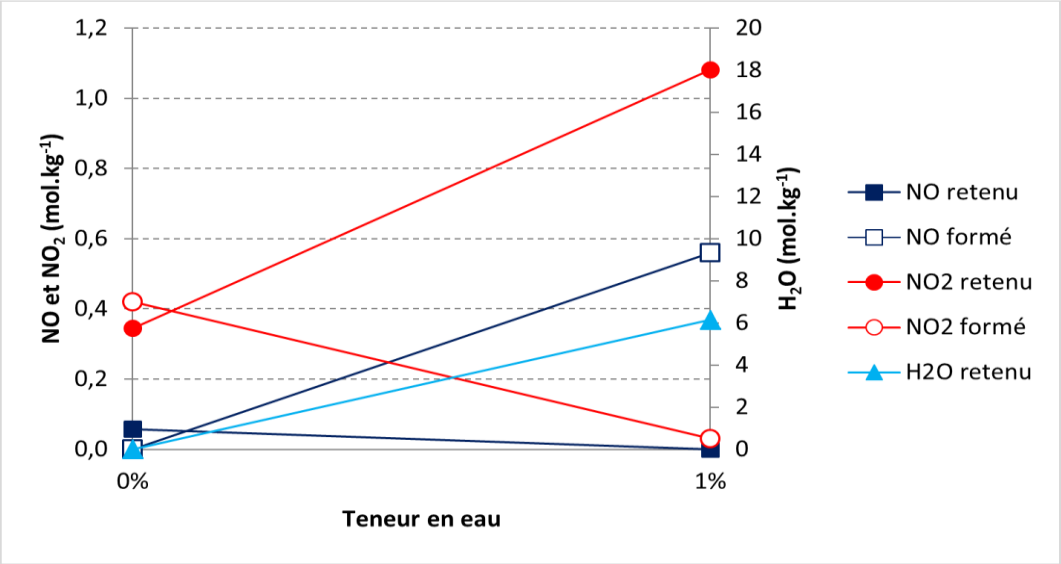


Graphe 4.32 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.31(b)

Corrélations entre NO, NO_2 et H_2O :

Le « roll-up » de NO a lieu au même instant que la percée de H_2O. La même observation a été effectuée à 60°C (graphe 4.29). NO semble donc être désorbé de la zéolithe par la présence de vapeur d'eau qui prend sa place sur les sites d'adsorption.

Le graphe 4.33 montre les corrélations existantes entre les différents composés analysés à travers les quantités retenues et formées. Il indique que les quantités de NO et NO_2 retenues et formées évoluent de la même façon à 90°C qu'à 30 et 60°C. En effet, la présence de vapeur d'eau entraîne d'une part, l'augmentation de NO_2 retenu et de NO formé et d'autre part, la diminution de NO retenu et de NO_2 formé. Cette évolution provient de la réaction 4.2 et de la réaction 4.3, cette dernière étant prépondérante.



Graphe 4.33 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le tableau 4.7 recense les temps de claquage de NO_2 ainsi que les concentrations de sortie de NO, NO_2 et des NOx à l'équilibre.

Tout comme à 60°C, il montre que le temps de claquage de NO_2 augmente avec la présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux. Cette évolution est due à la réaction 4.2 qui ne se produit plus à 90°C. Dans ces conditions, uniquement la réaction 4.3 a lieu. NO_2 est alors en plus faible quantité donc le temps de claquage est augmenté. Les concentrations de sortie de NO et NO_2 se concentrent autour de leur concentration d'entrée, signe que la vapeur d'eau a un effet inhibiteur sur la transformation de NO en NO_2 (réaction 4.2). La valeur de la concentration de sortie totale des NOx à l'équilibre est similaire à la concentration d'entrée, ce qui prouve qu'il n'y a pas d'autres réactions qui pourraient consommer ou former NO et/ou NO_2.

Tableau 4.7 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 sans et en présence de 1 % de vapeur d'eau à 90°C sur la zéolithe Na Y séchée

Expérience	**Temps de claquage NO_2 (min)**	**Concentration de sortie à l'équilibre (ppm)**		
		NO	**NO_2**	**NOx**
NO / NO_2 / O_2 / N_2	40	339	378	717
NO / NO_2 / O_2 / N_2 [H_2O 1%]	115	357	356	713

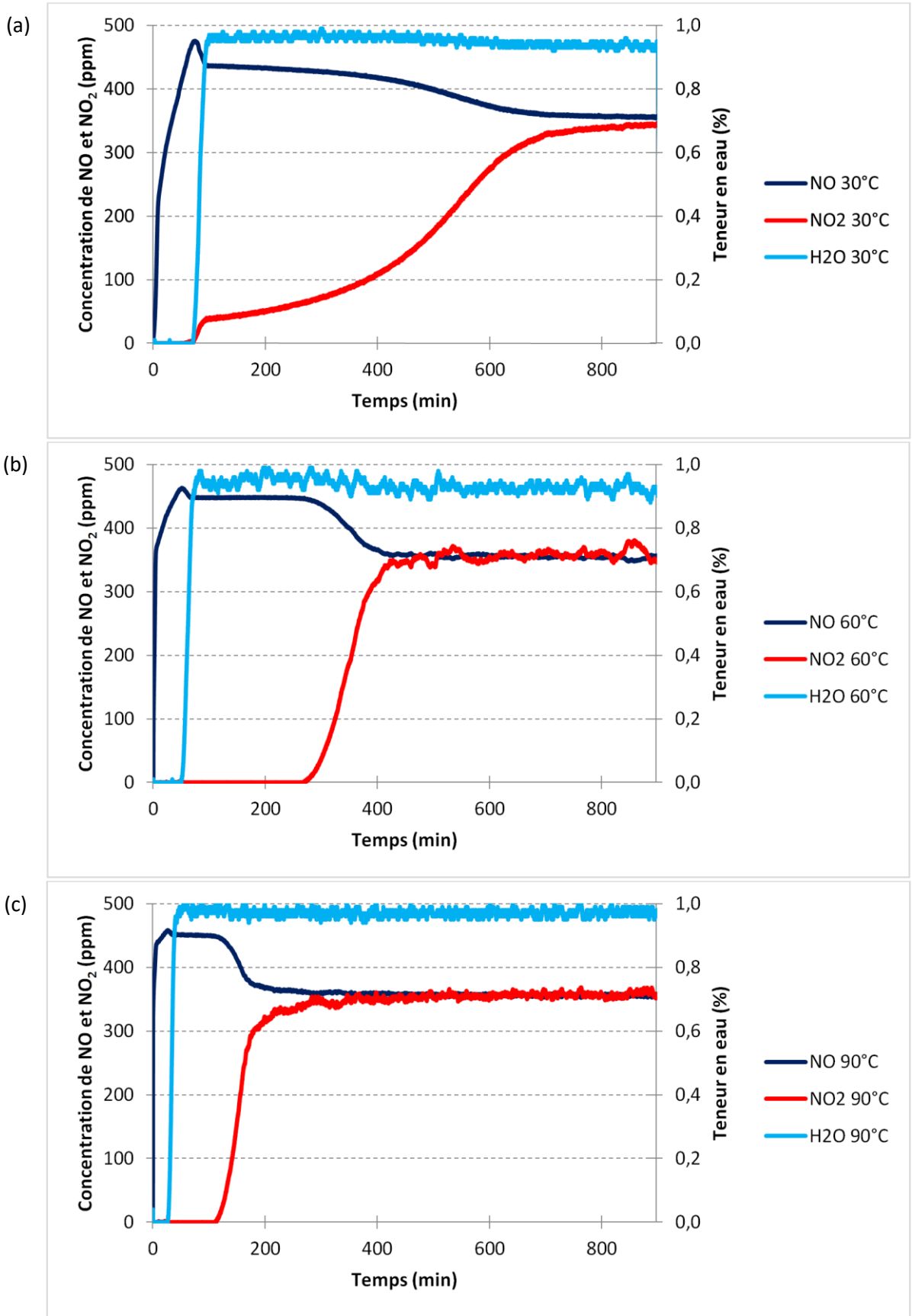
3. Comparaison entre 30, 60 et 90°C

Le graphe 4.34 présente les fronts de percée de NO, NO_2 et H_2O à 30, 60 et 90°C au cours de l'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 avec 1 % de vapeur d'eau.

Les fronts de H_2O montrent que plus la température est élevée, plus H_2O perce rapidement.

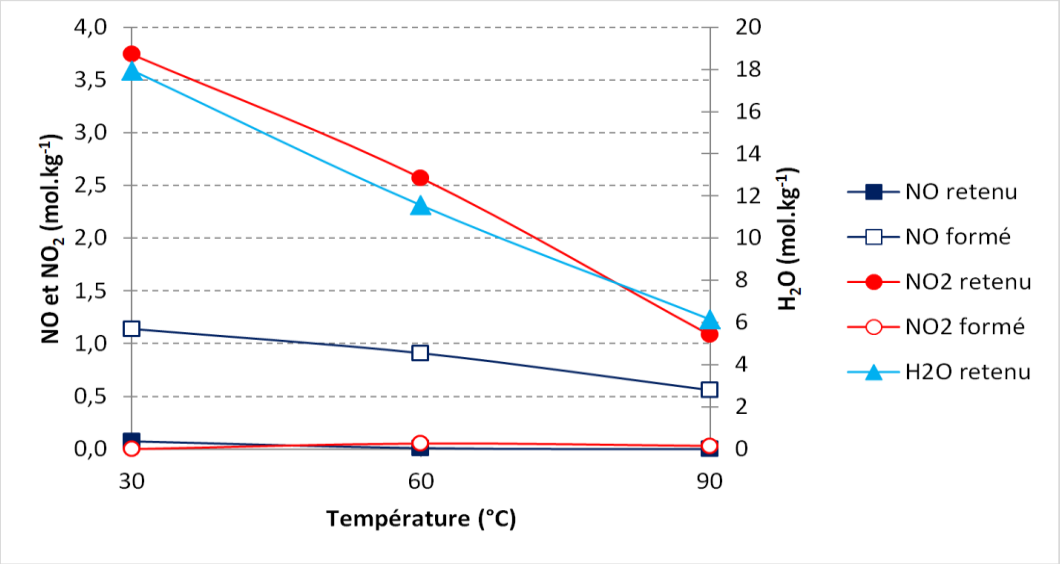
Concernant NO, il n'est que très faiblement retenu sur la zéolithe et ce, quelle que soit la température d'adsorption. Le « roll-up » observé au même instant que la percée de H_2O semble de moins en moins important lorsque la température augmente ce qui indique que NO serait de moins en moins adsorbé.

Pour NO_2, son temps de claquage est le plus faible pour une température d'adsorption égale à 30°C, soit la température la plus basse étudiée. Vient ensuite la percée de NO_2 à 90°C, puis celle à 60°C. La particularité du front de NO_2 à 30°C est le palier à 40 ppm qui survient juste après la percée du composé et qui n'est visible qu'à cette température. Le front a également une allure particulière puisqu'il est très aplati : la concentration à l'équilibre est atteinte au bout de plusieurs heures seulement. A 30°C, deux réactions peuvent se produire : la transformation de NO en NO_2 à partir d'O_2 présent dans le flux gazeux (réaction 4.2) et la transformation de NO_2 en NO et HNO_3 par la présence de vapeur d'eau dans le mélange (réaction 4.3). Lorsque la température augmente, la formation de NO_2 (réaction 4.2) se produit de moins en moins (graphe 4.27), ce qui est confirmé par le graphe 4.34 qui montre que la seconde pente du front de percée de NO est de plus en plus faible. Cela signifie qu'à une température supérieure ou égale à 60°C, les phénomènes prépondérants sont l'adsorption de NO_2 et sa consommation par la réaction 4.3. Ceci peut expliquer une rétention de NO_2 plus importante à 60 et 90°C par rapport à 30°C. A 90°C, le temps de claquage de NO_2 est plus faible puisque la température est plus élevée ; le phénomène d'adsorption est donc diminué.



Graphe 4.34 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 30°C (a), 60°C (b) et 90°C (c) de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 8,5 % d'O_2 et 1 % de H_2O dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

Le graphe 4.35 montre que l'augmentation de la température engendre une diminution des quantités retenues et/ou formées de NO, NO_2 et H_2O sur la zéolithe Na Y. Ceci est notamment dû à l'allure du front de NO_2 à 30°C puisque, bien que la percée survienne rapidement, le front est assez plat ce qui signifie qu'une grande quantité de NO_2 est retenue.



Graphe 4.35 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la température lors de l'adsorption de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 8,5 % d'O_2 et 1 % de vapeur d'eau dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée

E. Estimation de la masse de zéolithe à utiliser

A partir des temps de claquage obtenus expérimentalement pour chacune des expériences effectuées, il est possible d'en déduire la masse de zéolithe à mettre en œuvre dans des conditions réelles de fonctionnement d'un véhicule non routier. Les paramètres expérimentaux ont été extrapolés aux conditions d'utilisation d'un engin de chantier de 19 kW de puissance, comme par exemple une pelleteuse pouvant évoluer dans un parking souterrain. Le temps d'adsorption voulu, durant lequel le polluant doit être retenu par la zéolithe, est égal à huit heures ce qui correspond à une journée de travail.

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir le débit massique expérimental du gaz à traiter $q_{m_{exp.}}$.

$$q_{m_{exp.}} = q_{v_{exp.}} \cdot \frac{P \,.\, M}{R \,.\, T} \qquad \text{Équation 4.1}$$

où

$$q_{v_{exp.}} = C_g \,.\, q_{v_{tot.exp.}} \qquad \text{Équation 4.2}$$

avec $q_{v_{exp.}}$ le débit volumique expérimental du gaz à traiter, P la pression, M la masse molaire du gaz, R la constante des gaz parfaits, T la température, C_g la concentration d'entrée volumique du gaz à traiter et $q_{v_{tot.exp.}}$ le débit volumique total expérimental.

En considérant que 1 kWh est équivalent à 4,5 m^3 de gaz [158], le débit volumique des gaz d'échappement diesel $q_{v_{diesel}}$ d'un véhicule non routier est exprimé de la façon suivante :

$$q_{v_{diesel}} = P_m \cdot \frac{V_g}{3600} \qquad \text{Équation 4.3}$$

avec P_m la puissance du moteur et V_g le volume de gaz équivalent à 1 kWh (= 4,5 m^3).

Le débit massique du gaz considéré présent dans l'échappement diesel $q_{m_{g_{diesel}}}$ est égal à la concentration du composé gazeux multipliée par le débit massique total de l'échappement gazeux (équation 4.2). Ce dernier est déterminé de la même façon que l'équation 2.3, en considérant que la masse molaire de l'échappement est équivalente à celle de N_2.

$$q_{m_{g_{diesel}}} = C_g \cdot q_{v_{diesel}} \cdot \frac{P \cdot M_{N_2}}{R \cdot T} \qquad \text{Équation 4.4}$$

avec C_g la concentration du gaz à traiter, $q_{v_{diesel}}$ le débit volumique total des gaz d'échappement diesel, P la pression, M_{N_2} la masse molaire de N_2, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Enfin, l'égalité entre les conditions expérimentales et les paramètres réels (équation 4.5) permet d'en déduire la masse de zéolithe à mettre en œuvre afin de traiter les gaz d'échappement diesel (équation 4.6).

$$\frac{m_{exp.}}{q_{m_{exp.}} \cdot t_{c_{exp.}}} = \frac{m}{q_{m_{g_{diesel}}} \cdot t_{ads.}} \qquad \text{Équation 4.5}$$

d'où

$$m = m_{exp.} \cdot \frac{q_{m_{g_{diesel}}}}{q_{m_{exp.}}} \cdot \frac{t_{ads.}}{t_{c_{exp.}}} \qquad \text{Équation 4.6}$$

avec m la masse de zéolithe à utiliser, $m_{exp.}$ la masse de zéolithe utilisée au cours de l'expérience, $q_{m_{g_{diesel}}}$ le débit massique du gaz considéré présent dans le diesel, $q_{m_{exp.}}$ le débit massique expérimental du gaz considéré, $t_{ads.}$ le temps d'adsorption souhaité et $t_{c_{exp.}}$ le temps de claquage expérimental.

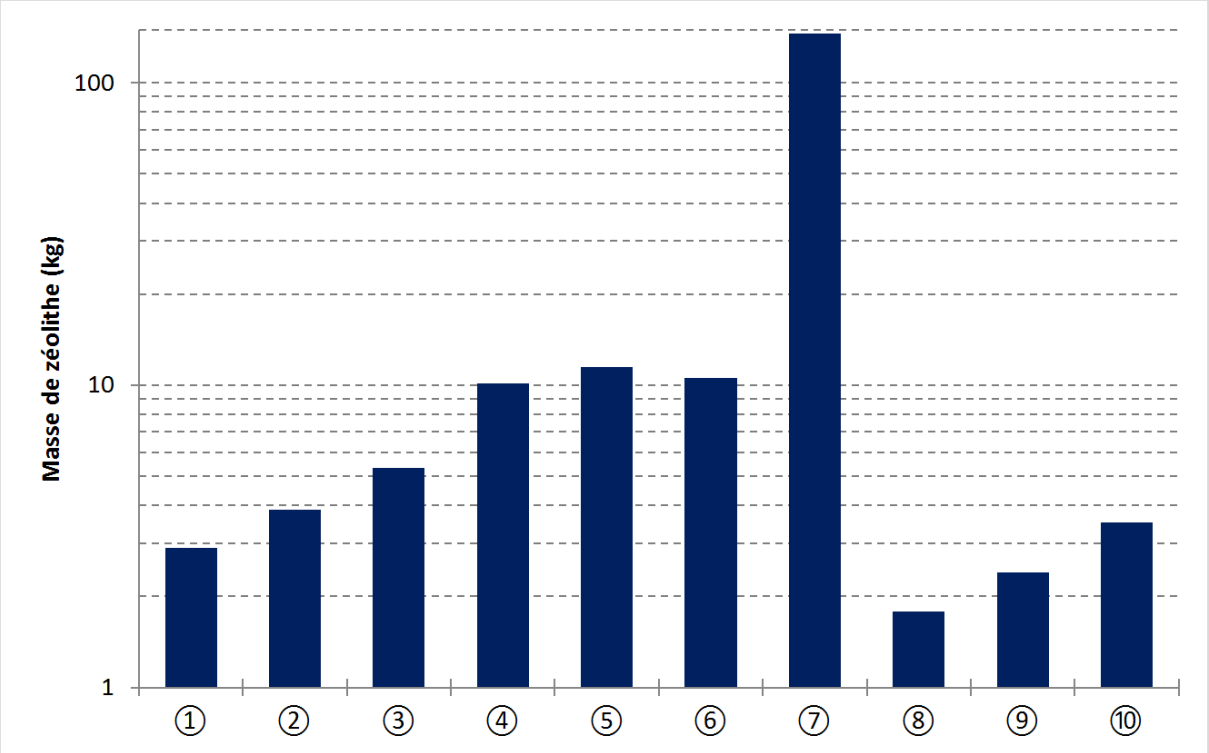
Afin de déterminer la masse de zéolithe à utiliser, c'est le temps de temps de claquage expérimental $t_{c_{exp.}}$ de NO_2 qui a été pris en considération. Les valeurs obtenues donnent alors une première

indication de la masse de zéolithe à mettre en œuvre afin de retenir NO_2. Ces masses de zéolithes ont été estimées pour les expériences les plus représentatives c'est-à-dire avec le mélange NO / NO_2 / O_2 adsorbé sur un échantillon sec pour différentes conditions opératoires : à différentes températures et en absence ou présence de vapeur d'eau.
Les temps de claquage expérimentaux de NO_2 et les masses de zéolithe Na Y 2,55 calculées afin de retenir NO_2 pendant une journée de travail (huit heures) sont indiquées dans le tableau 4.8. Le graphe 4.36 permet de visualiser dans quelles conditions la masse de zéolithe à utiliser est la plus faible.

Mis à part pour l'expérience ⑦ où la masse de zéolithe est beaucoup trop importante, les autres conditions expérimentales montrent que la masse de zéolithe à utiliser est envisageable. Les expériences ① à ⑤ confirment qu'une augmentation de la température d'adsorption entraîne une augmentation de la masse de zéolithe à mettre en œuvre. Entre 30 et 120°C, la masse de zéolithe est triplée. Afin de minimiser cette masse, il est donc préférable de réaliser l'adsorption à une faible température. En présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux (expériences ⑧ à ⑩), c'est à 60 et 90°C que les masses de zéolithes sont les plus faibles. Cependant, la présence d'eau engendre la formation de NO et de HNO_3 (réaction 4.3). HNO_3 étant nocif, il n'est pas envisageable de risquer son relargage au cours de l'adsorption. Ainsi, il est indispensable de travailler en milieu anhydre.

Tableau 4.8 : Estimation de la masse de zéolithe Na Y 2,55 à utiliser en fonction des conditions expérimentales lors de l'adsorption de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 – capture du NO_2 présent dans les gaz d'échappement diesel d'un véhicule non routier de 19 kW

Expérience	**Conditions expérimentales**		**Temps de claquage NO_2 (min)**	**Masse de zéolithe à utiliser (kg)**
	Vapeur d'eau	**Température**		
①	0 %	30°C	200	2,90
②		40°C	140	3,88
③		60°C	90	5,33
④		90°C	40	10,1
⑤		120°C	30	11,5
⑥	1 %	30°C	55	10,5
⑦	2 %		4	145
⑧	1 %	60°C	270	1,78
⑨	2 %		200	2,40
⑩	1 %	90°C	115	3,51



Graphe 4.36 : Masses de zéolithe Na Y 2,55 à utiliser pour retenir NO_2 présent dans les gaz d'échappement diesel d'un véhicule non routier de 19 kW de puissance pendant huit heures (les numéros correspondent aux expériences indiquées dans le tableau 4.8)

F. Conclusion sur l'adsorption de mélanges gazeux

L'adsorption de CO, NO et NO_2 en présence d'O_2 a été menée sur les zéolithes NH_4 Y, Na Y et H Y avec un ratio Si/Al égal à 2,55 et ce, pour trois cycles d'adsorption et de désorption. L'adsorption de NO_2 est plutôt prometteuse, notamment sur la zéolithe Na Y. C'est pourquoi cette zéolithe a été choisie afin d'étudier l'influence de la présence d'O_2 dans le flux gazeux ainsi que de la présence d'eau liée dans la zéolithe et de vapeur d'eau dans le gaz vecteur. Les différentes conditions opératoires influencent l'adsorption de NO_2, tout comme la présence de NO dans le mélange gazeux. En effet, il existe des interactions entre NO et NO_2, régies par la réaction 4.2 et la réaction 4.3.

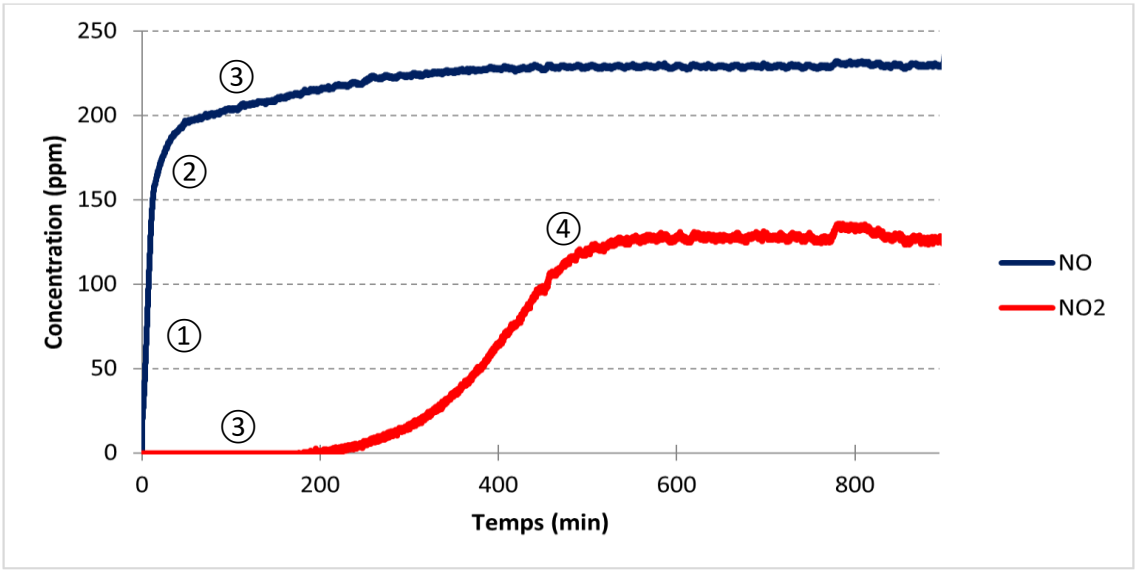
$$2\ NO + O_{2\ gaz} \longrightarrow 2\ NO + 2\ O^*_{surface} \longrightarrow 2\ NO_2$$ Réaction 4.2 [148]

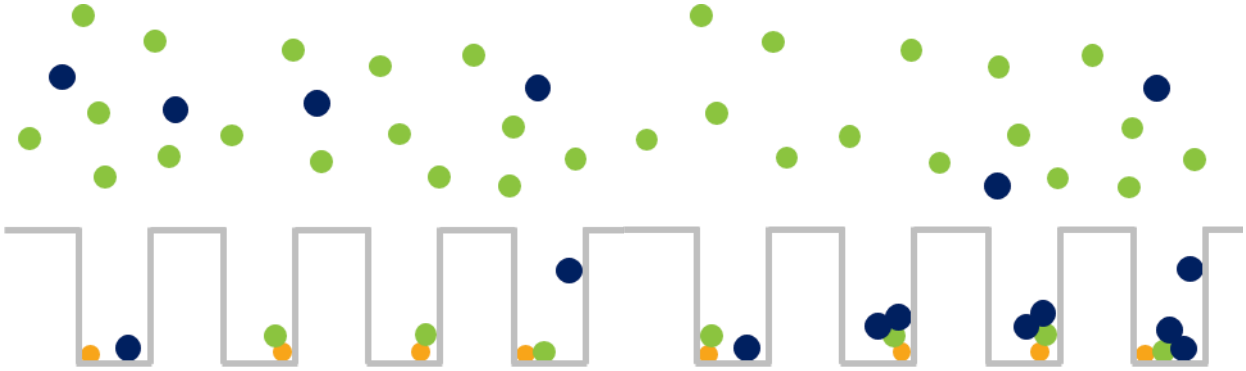
$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO$$ Réaction 4.3 [62]

Ces réactions, qui se produisent sur la zéolithe Na Y 2,55 au cours de l'adsorption de NO et/ou NO_2 dans différentes conditions opératoires, sont schématisées dans les tableaux suivants.

Tableau 4.9 : Adsorption de NO / O_2 / N_2 à 30°C

● Na^+ ; ● NO ; ● NO_2 ; ● O_2

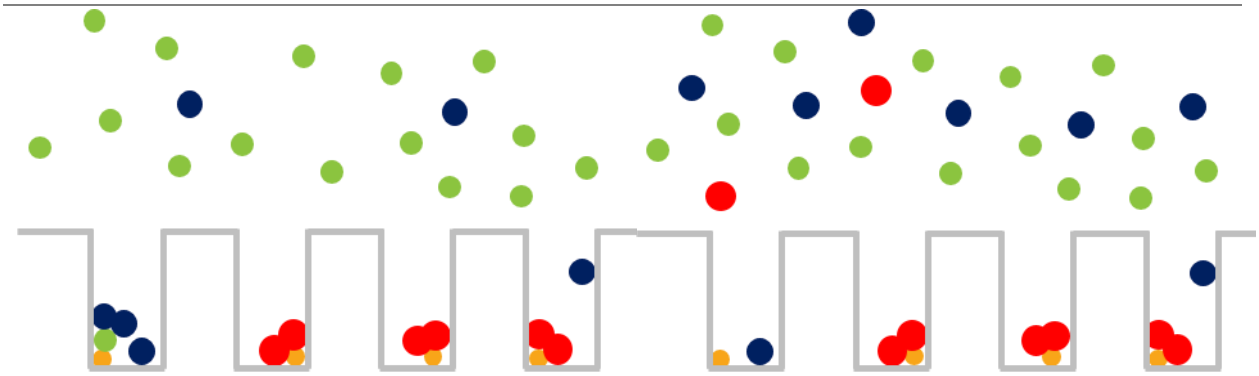




① Faible adsorption de NO

Adsorption d'O_2 sur les sites Na^+

② Adsorption de NO à proximité d'O_2



③ Réaction 4.2 : 2 NO + 2 $O^*_{surface}$ ⟶ 2 NO_2

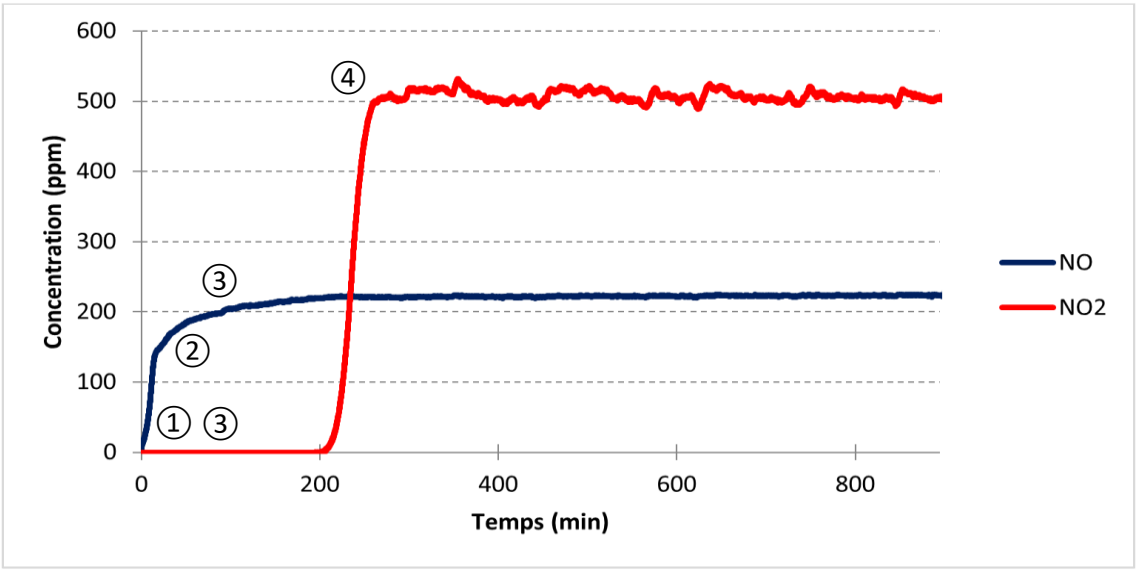
⟹ NO_2 formé adsorbé

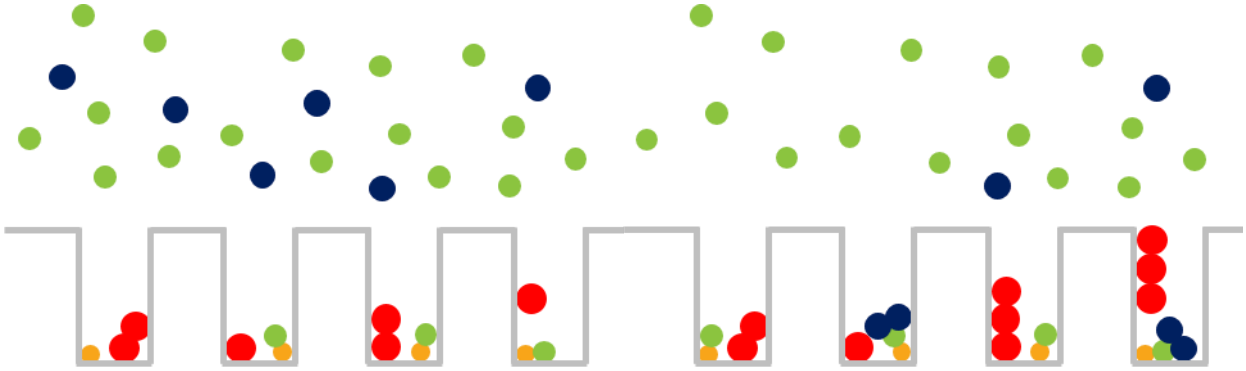
④ Percée de NO_2 : $NO_{2\ sortie}$ > $NO_{2\ entrée}$

La présence de NO et d'O_2 dans le flux gazeux provoque la formation immédiate de NO_2 suite à l'adsorption d'O_2 sur les sites cationiques (étapes ① et ②). Le NO_2 formé est adsorbé pendant environ 200 min (étape ③). La concentration de sortie des NOx est alors diminuée par rapport à la concentration d'entrée. Ensuite, NO_2 perce ; la concentration de sortie des NOx est égale à sa concentration d'entrée (étape ④).

Tableau 4.10 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / N_2 à 30°C

Na^+ ; NO ; NO_2 ; O_2



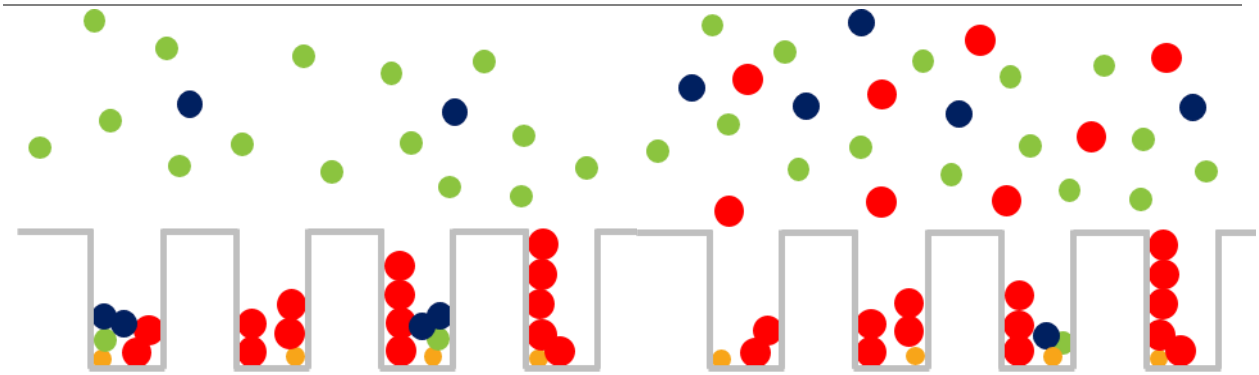


① Faible adsorption de NO

Adsorption de NO_2 et O_2 (sur les sites Na^+)

② Adsorption de NO à proximité d'O_2

Adsorption de NO_2 et O_2



③ Réaction 4.2 : 2 NO + 2 $O^*_{surface}$ ⟶ 2 NO_2

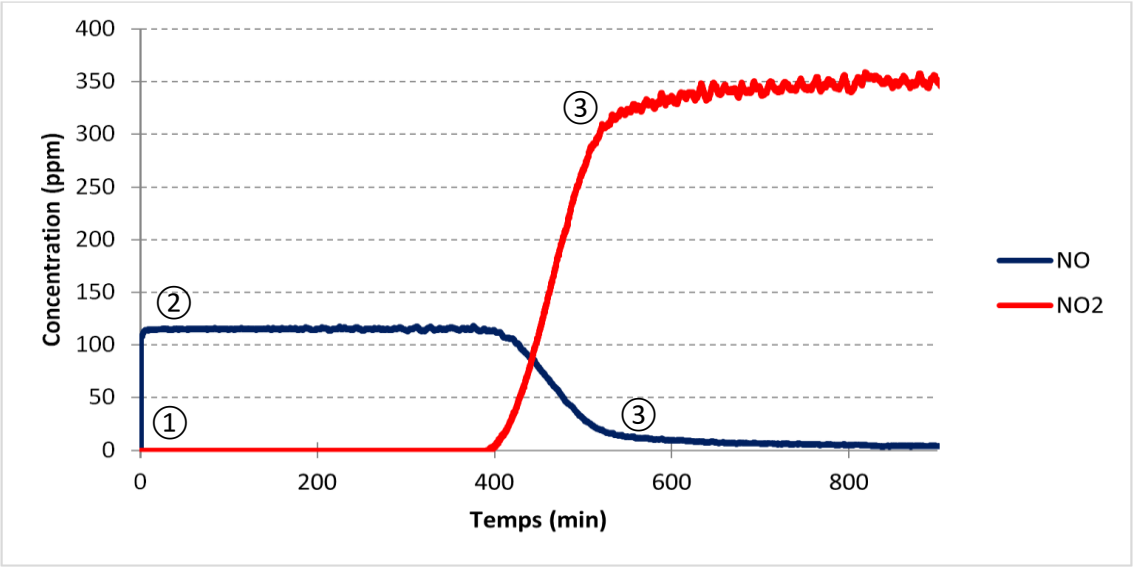
⟹ NO_2 formé adsorbé

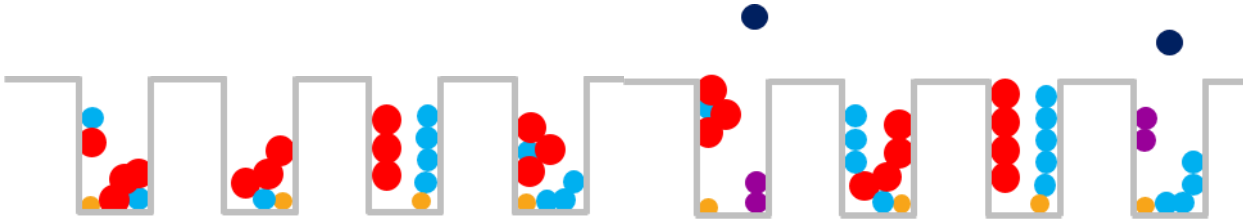
④ Percée de NO_2 : $NO_{2\ sortie}$ > $NO_{2\ entrée}$

Avec un mélange composé de NO, NO_2 et O_2, la conversion de NO en NO_2 suite à l'adsorption d'O_2 est très rapide (étapes ① à ③). Que ce soit le NO_2 présent dans le flux gazeux ou le NO_2 formé, il s'adsorbe pendant 200 min environ (étape ③), jusqu'à ce que la zéolithe soit saturée (étape ④).

Tableau 4.11 : Adsorption de NO_2 / H_2O / N_2 à 30°C

● Na^+ ; ● NO ; ● NO_2 ; ● H_2O ; ● HNO_3



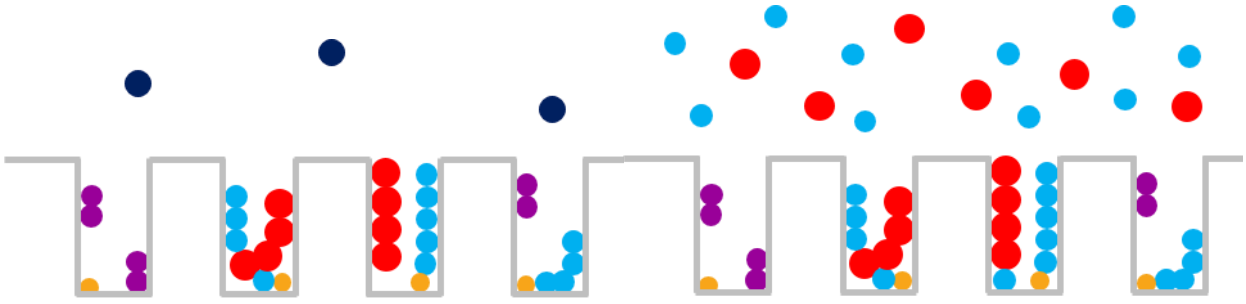


① Adsorption de NO_2 et H_2O

② Réaction 4.3 : $3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$

$\Longrightarrow$ HNO_3 formé adsorbé

NO formé non adsorbé



②

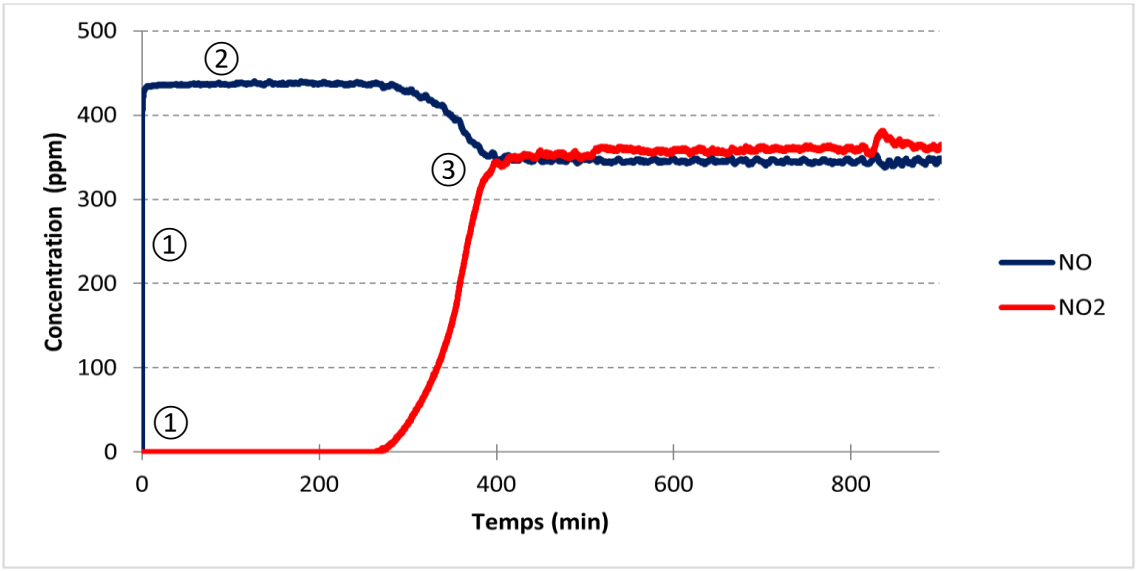
③ Percée de NO_2 et H_2O

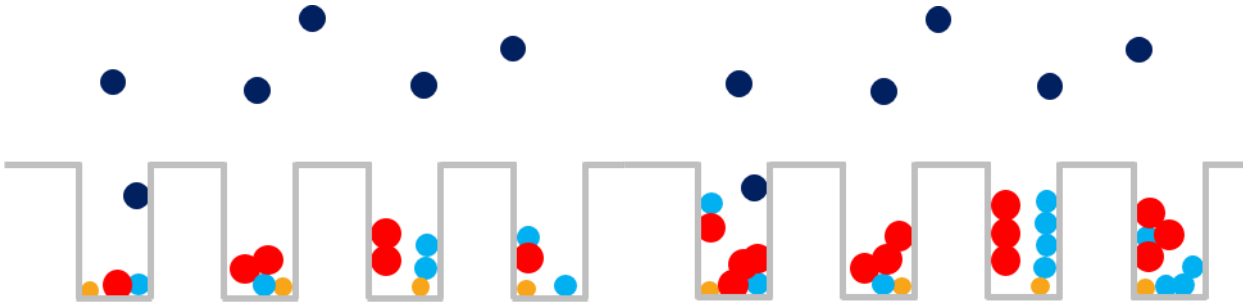
$\Longrightarrow$ absence de production de NO

NO_2 et H_2O sont tous les deux retenus par la zéolithe Na Y (étape ①) ce qui engendre rapidement leur conversion en NO et HNO_3. Le NO formé n'est pas retenu par la zéolithe tandis que HNO_3 l'est (étape ②). Une fois la zéolithe saturée, NO_2 et H_2O percent sans provoquer la désorption de HNO_3 (étape ③).

Tableau 4.12 : Adsorption de NO / NO_2 / H_2O / N_2 à 30°C

● Na^+ ; ● NO ; ● NO_2 ; ● H_2O ; ● HNO_3

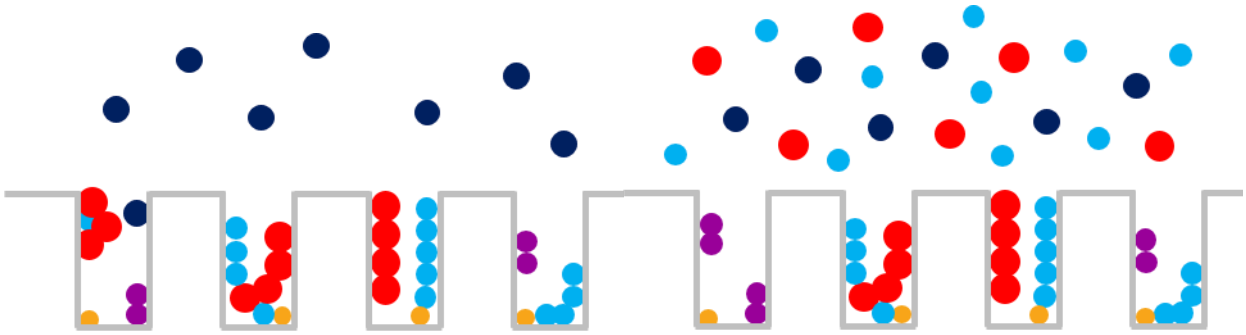




① Faible adsorption de NO

Adsorption de NO_2 et H_2O

①



② Réaction 4.3 : 3 NO_2 + H_2O ⟶ 2 HNO_3 + NO

⟹ HNO_3 formé adsorbé

NO formé non adsorbé

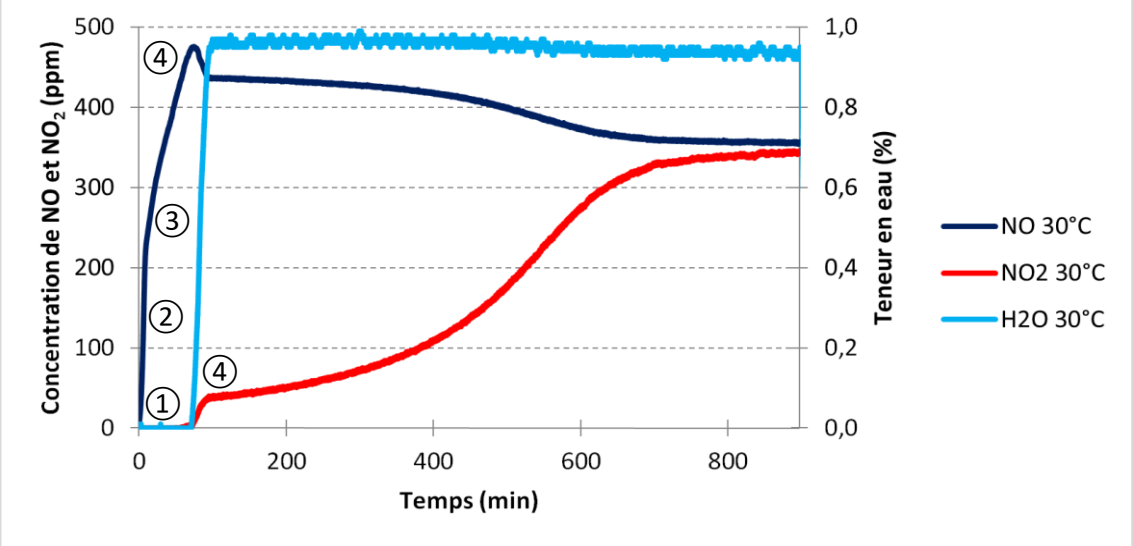
③ Percée de NO_2 et H_2O

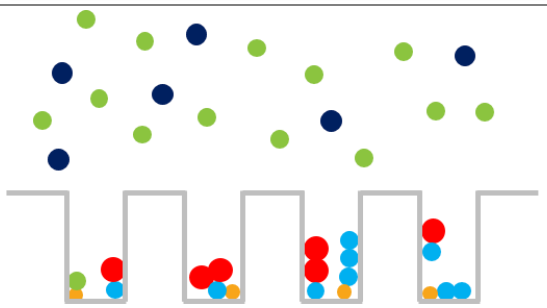
⟹ absence de production de NO

Comme précédemment, l'adsorption de NO_2 et H_2O engendre la formation de NO et HNO_3. HNO_3 est retenu par la zéolithe tandis que NO ne l'est pas ; ce qui augmente la concentration de sortie de NO (étapes ① et ②). Une fois la saturation atteinte, NO_2 et H_2O percent (étape ③).

Tableau 4.13 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / H_2O / N_2 à 30°C

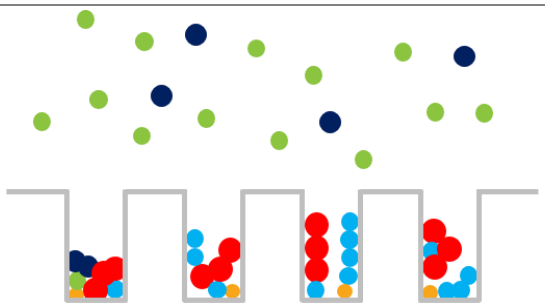
Na^+ ; NO ; NO_2 ; O_2 ; H_2O ; HNO_3





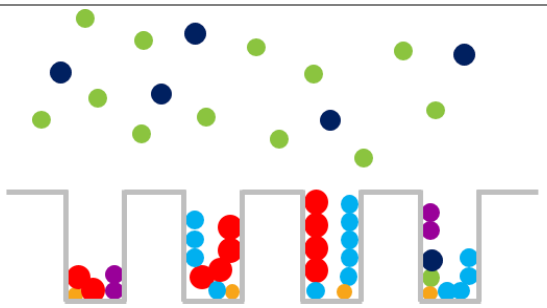
① Faible adsorption de NO et O_2

Adsorption de NO_2 et H_2O



② Adsorption de NO à proximité d'O_2

Adsorption de NO_2 et H_2O



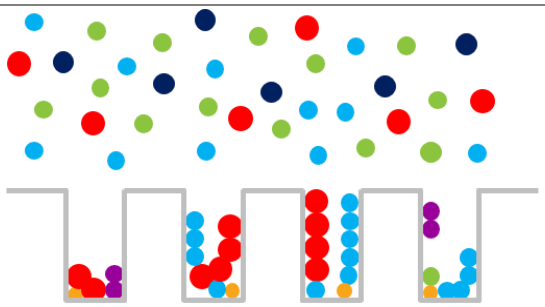
③ Réaction 4.2 : 2 NO + 2 $O^*_{surface}$ ⟶ 2 NO_2

⟹ NO_2 formé adsorbé

Réaction 4.3 : 3 NO_2 + H_2O ⟶ 2 HNO_3 + NO

⟹ HNO_3 formé adsorbé

NO formé non adsorbé



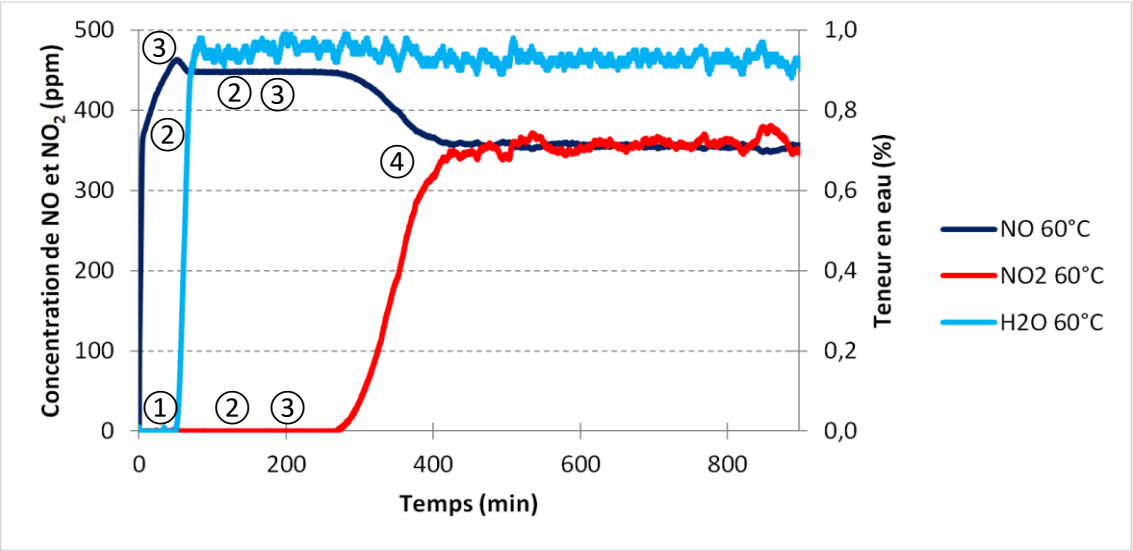
④ Percée de H_2O ⟹ roll-up de NO

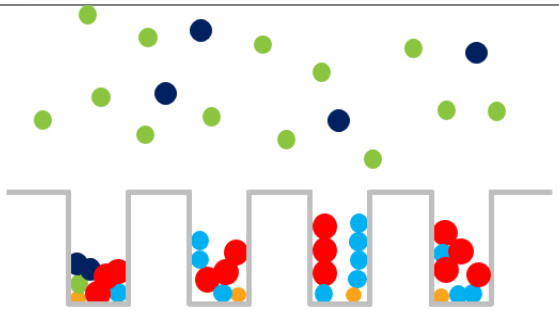
Percée de NO_2 ⟹ absence de production de NO

En présence de NO, NO_2, O_2 et H_2O à 30°C, les deux réactions identifiées auparavant se produisent simultanément : la formation de NO_2 suite à l'adsorption d'O_2 et de NO ainsi que la production de NO et HNO_3 par l'adsorption de NO_2 et H_2O (étapes ① à ③). Le NO formé n'est pas retenu sur la zéolithe Na Y alors que le NO_2 formé est retenu jusqu'à saturation de la zéolithe (étape ③) ; il perce ensuite, tout comme H_2O (étape ④).

Tableau 4.14 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / H_2O / N_2 pour T ≥ 60°C

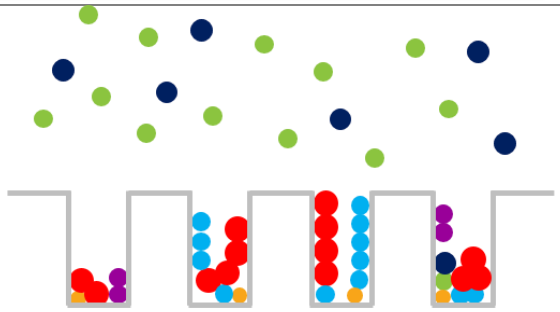
● Na^+ ; ● NO ; ● NO_2 ; ● O_2 ; ● H_2O ; ● HNO_3





① Faible adsorption de NO et O_2

Adsorption de NO_2 et H_2O



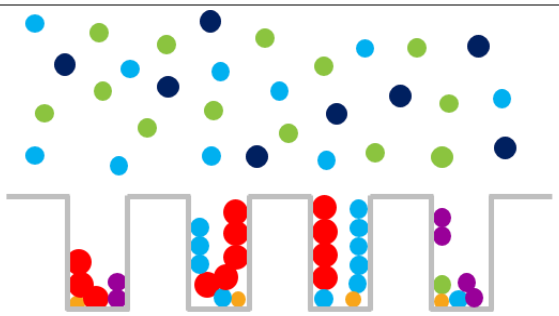
② Réaction 4.2 : 2 NO + 2 $O^*_{surface}$ ⟶ 2 NO_2

⟹ NO_2 formé adsorbé

Réaction 4.3 : 3 NO_2 + H_2O ⟶ 2 HNO_3 + NO

⟹ HNO_3 formé adsorbé

NO formé non adsorbé

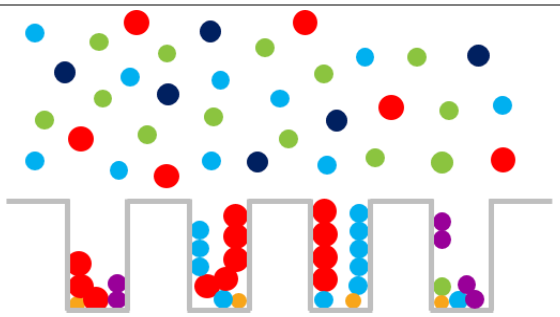


③ Percée de H_2O ⟹ roll-up de NO

Réaction 4.3 : 3 NO_2 + H_2O ⟶ 2 HNO_3 + NO

⟹ HNO_3 formé adsorbé

NO formé non adsorbé



④ Percée de NO_2 ⟹ absence de production de NO

Pour une température supérieure ou égale à 60°C, les phénomènes réactionnels sont identiques que ceux à 30°C (étapes ① à ②). Cependant, la percée de H_2O (étape ③) se produit avant celle de NO_2 (étape ④).

Pour résumer, la zéolithe Na Y 2,55 présente de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis de NO_2 mais est peu efficace pour capturer NO. Cependant, la présence d'interactions entre les deux composés permet d'augmenter leur rétention sur la zéolithe. Ainsi, la présence d'O_2 dans le flux gazeux engendre la conversion de NO en NO_2 (réaction 4.2) tandis que la vapeur d'eau génère la production de NO par réaction de NO_2 avec H_2O (réaction 4.3). NO_2 étant significativement adsorbé, la transformation de NO en NO_2 entraîne une diminution de la concentration de sortie de NO. A l'inverse, NO étant très peu adsorbé sur la zéolithe, la réaction 4.3 ne va pas dans le sens d'une meilleure rétention de ce composé. De plus, la formation de NO est accompagnée par la production de HNO_3 qui est un acide fort, corrosif et irritant. Même si HNO_3 est stocké sur la zéolithe Na Y 2,55 lorsque la température est inférieure à 130°C, il n'est pas envisageable d'engendrer la formation de ce produit au cours du procédé de traitement des NOx. C'est pourquoi il est indispensable de travailler en milieu anhydre, afin d'éviter la formation de NO supplémentaire et de HNO_3 par la réaction 4.3. Dans ces conditions, le taux d'abattement maximal des NOx est obtenu en présence d'O_2 dans le flux gazeux. Ainsi, lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur un échantillon de 2 g de Na Y 2,55 séchée, 70 % des NOx sont retenus sur la zéolithe pendant plus de trois heures. Dans des conditions réelles de fonctionnement d'un engin de chantier de 19 kW de puissance, les premiers calculs de dimensionnement montrent que la masse de zéolithe à utiliser serait d'environ 3 kg, ce qui est envisageable à mettre en œuvre.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de proposer un ou des matériaux adsorbants afin de réduire la concentration de sortie des oxydes d'azote et du monoxyde de carbone présents dans les gaz d'échappement diesel des véhicules non routiers. Depuis 2012, l'échappement diesel étant considéré comme cancérigène, il est important de protéger la santé des travailleurs directement exposés à ces fumées [1]. En effet, les véhicules non routiers ont un mode de fonctionnement ne permettant pas de traiter de manière optimale leur gaz d'échappement diesel à partir des techniques actuelles. C'est pourquoi l'INRS a choisi d'étudier la faisabilité de l'adsorption des NOx et du CO sur de la zéolithe.

Différentes zéolithes ont été choisies afin d'analyser l'influence de leur nature, de leur cation compensateur de charge ainsi que de la valeur du rapport Si/Al sur l'adsorption des composés ciblés. L'adsorption des corps purs a montré que CO et NO étaient peu retenus sur les zéolithes sélectionnées tandis que NO_2 était adsorbé significativement sur certaines d'entre-elles. Suite à cela, les zéolithes Na Y 2,55, NH_4 Y 2,55 et H Y 2,55 ont été choisies afin d'étudier l'adsorption de mélanges de gaz. Dans un premier temps, l'adsorption du mélange composé de CO, NO, NO_2 et O_2 a été effectuée sur les trois zéolithes au cours de trois cycles d'adsorption et de désorption successifs. Pour les trois cycles, l'adsorption de CO et NO est faible pour chacune des zéolithes. A l'inverse, NO_2 est significativement adsorbé sur les zéolithes Na Y et NH_4 Y. Cependant, la chauffe de la zéolithe NH_4 Y engendre la transformation du cation NH_4^+ en H^+ et la formation de NH_3, ce qui est problématique en vue d'une régénération thermique de l'adsorbant. L'allure des fronts de percée obtenus au cours de l'adsorption du mélange montre que des réactions chimiques peuvent intervenir au cours de l'adsorption simultanée de NO et NO_2. Ces interactions entre les composés peuvent alors mener à une capture plus importante de NO et NO_2 suivant les conditions opératoires dans lesquelles l'adsorption est effectuée. La suite de l'étude a donc porté sur l'adsorption de ces deux composés sur la zéolithe Na Y 2,55 et ce, en faisant varier différents paramètres expérimentaux afin de comprendre les réactions chimiques pouvant opérer entre NO et NO_2.

Ainsi, la présence d'O_2 dans le flux gazeux ne modifie pas l'adsorption de NO_2 mais entraîne la conversion de NO en NO_2 suite à l'adsorption d'O_2 à la surface de la zéolithe ; le NO_2 produit étant adsorbé (réaction 4.2).

$$2\ NO + O_{2\ gaz} \rightarrow 2\ NO + 2\ O^*_{surface} \rightarrow 2\ NO_2$$ Réaction 4.2 [148]

L'eau a également un effet sur l'adsorption de NO et NO_2. En effet, par réaction avec NO_2, elle engendre la production de NO et HNO_3 selon la réaction 4.3, que ce soit en présence d'eau liée dans la zéolithe ou de vapeur d'eau dans le flux gazeux.

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$$ Réaction 4.3 [62]

La présence d'H_2O permet d'augmenter la quantité de NO_2 retenue mais provoque la formation de NO qui n'est pas adsorbé sur la zéolithe et se retrouve directement dans les gaz de sortie. Le HNO_3 produit par la réaction 4.3 est quant à lui adsorbé sur la zéolithe Na Y 2,55 et désorbe à partir de 130°C.

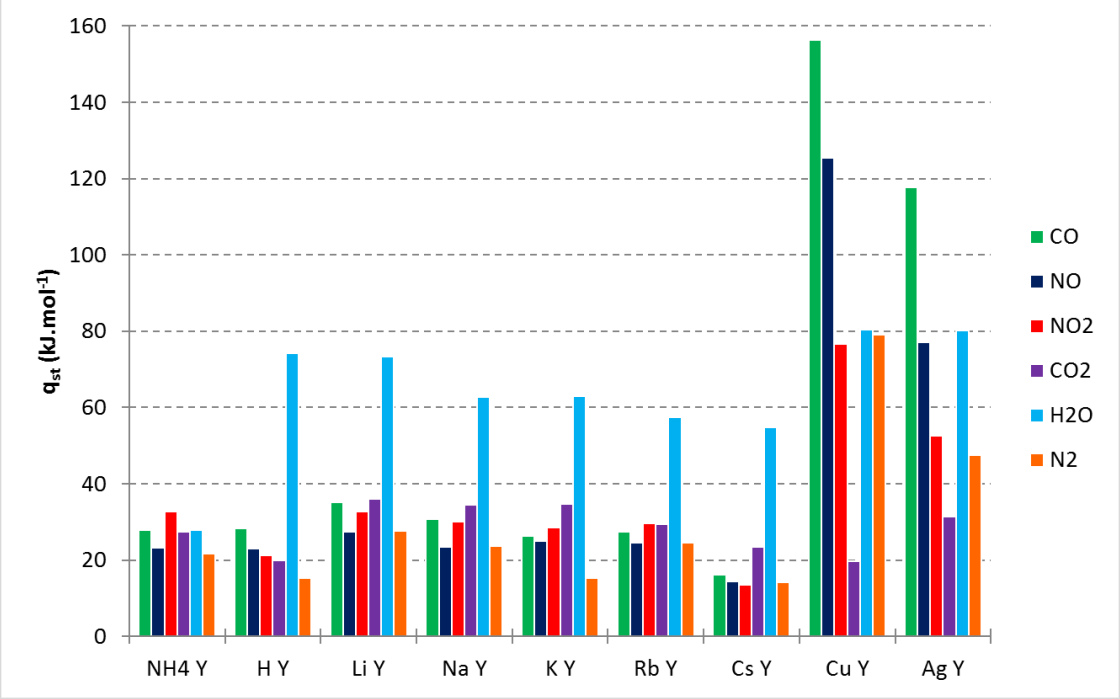
L'adsorption du mélange NO / NO_2 à 30°C en présence d'O_2 et de vapeur d'eau dans le flux gazeux montre que l'eau diminue la conversion de NO en NO_2 (réaction 4.2). La réaction 4.3 est privilégiée ce qui peut expliquer que la concentration de sortie de NO soit supérieure à sa concentration d'entrée. La présence de vapeur d'eau n'est donc pas favorable à la rétention de NO et NO_2 puisqu'elle inhibe la réaction 4.2 : NO est formé par la réaction 4.3 sans qu'il ne soit consommé.

Des températures plus élevées inhibent également la réaction 4.2 lors de l'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2. Au fur et à mesure que la température augmente, les concentrations de sortie de NO et NO_2 à l'équilibre tendent ainsi vers les concentrations d'entrée. A 60°C et en présence de vapeur d'eau, le temps de claquage de NO_2 est augmenté par rapport à un mélange sec à cette même température. En effet, la réaction 4.2 est inhibée à la fois par la température et par la vapeur d'eau. NO_2 est alors consommé par la réaction 4.3 sans être produit par la réaction 4.2. A 90°C, le temps de claquage de NO_2 est réduit. L'adsorption étant un phénomène exothermique, c'est la température d'adsorption qui diminue ici la rétention de NO_2.

Pour conclure sur l'adsorption du mélange stœchiométrique composé de NO et NO_2, la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux entraîne la formation de NO qui n'est pas retenu sur la zéolithe Na Y 2,55. De plus, cette formation de NO est accompagnée par la production de HNO_3 qui est un acide fort, corrosif et irritant. Pour ces raisons, il est préférable de travailler avec un mélange gazeux le plus sec possible, afin d'éviter la formation de NO et de HNO_3. En absence de vapeur d'eau dans le flux gazeux, c'est à 30°C et en présence d'O_2 que la rétention des NOx sur la zéolithe Na Y 2,55 est la plus élevée. En effet, pendant la rétention de NO_2, la concentration de sortie des NOx est réduite de 70 % par rapport à sa concentration d'entrée. Les premiers calculs de dimensionnement ont montré que la masse de zéolithe à mettre en œuvre pour un engin non routier de 19 kW était envisageable : environ 3 kg de zéolithe sont nécessaires en présence d'O_2 dans le mélange et en absence totale d'eau. Avec 1 % d'eau dans le mélange gazeux, c'est à une température égale à 60°C que la masse de zéolithe à utiliser est la plus faible mais la formation de NO supplémentaire à traiter est alors importante.

La diminution des NOx présents dans les gaz d'échappements diesel des véhicules non routiers permet de limiter l'exposition des travailleurs à ces produits. Cependant, il est possible de diminuer encore plus cette exposition en améliorant la capture de CO et NO. Afin d'éviter de nombreuses expériences sur des matériaux adsorbants différents, un des outils disponibles est la modélisation

moléculaire. Elle permet de déterminer, entre autres, des chaleurs isostériques d'adsorption. Ce travail a été initié par Mickaël Badawi (LPCT – Université de Lorraine) et Etienne Hessou (LRGP – Université de Lorraine) sur des faujasites Y 47 de différents cations compensateurs de charge pour les composés ciblés au cours de cette étude. Le graphe 5.1 montre que les cations alcalins adsorbent majoritairement l'eau par rapport à CO, NO et NO_2. Avec les cations à base des métaux de transitions Cu^+ ou Ag^+, les chaleurs isostériques d'adsorption de CO et NO sont supérieures à celles de CO_2, H_2O et N_2. Cependant, ces chaleurs isostériques sont bien supérieures à 50 $kJ.mol^{-1}$ ce qui signifie que la régénération thermique de ces zéolithes peut être difficile [24]. De plus, les chaleurs isostériques ont été déterminées pour chaque gaz séparément, elles ne prennent donc pas en compte les éventuels effets de co-adsorption et les interactions entre les composés.



Graphe 5.1 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO, NO, NO_2, CO_2, H_2O et N_2 déterminées à partir de la méthode DFT PBE TS/HI à 50°C pour différentes faujasites Y de rapport Si/Al = 47

Les chaleurs isostériques d'adsorption du graphe 5.1 ont été déterminées pour des zéolithes de rapport Si/Al = 47. Il est également possible de modéliser des zéolithes à plus faibles rapport Si/Al par ce modèle DFT ou bien d'utiliser d'autres modèles afin d'estimer l'adsorption des composés ciblés sur d'autres matériaux [158, 159].

Ces résultats numériques sont donc un indicateur concernant les zéolithes à employer mais ne garantissent pas la bonne adsorption de ces composés lorsqu'ils se trouvent dans le même mélange gazeux. Ils doivent être accompagnés d'investigations expérimentales afin d'identifier la présence de réactions chimiques, de s'assurer d'une régénération viable et d'évaluer les temps de percée dans le but d'effectuer un dimensionnement correct.

Tables des illustrations

- **Figures :**

Figure 1.1 : Fonctionnement du système SCR [30] 13

Figure 1.2 : Schématisation du système NSR [32] 13

Figure 1.3 : Schéma d'un grain poreux [36] 16

Figure 1.4 : Classification des isothermes d'adsorption 17

Figure 1.5 : Schématisation d'isothermes d'adsorption à deux températures [40] 18

Figure 1.6 : Isothermes d'adsorption des corps purs CO_2 et CH_4 et du mélange équimolaire CO_2 / CH_4 à 30°C [41] 19

Figure 1.7 : Représentation du MOF-5 – la sphère jaune symbolise la plus large sphère pouvant occuper les pores [47] 21

Figure 1.8 : Exemples de mésoporeux organisés : représentation schématique du SBA-1 (a) et du SBA-15 (b) [78, 79] 25

Figure 1.9 : Représentation des trois formes de nanotubes [75] 25

Figure 1.10 : Nanotubes mono-paroi (a) et multi-parois (b) [77] 26

Figure 1.11 : Exemples de silico-alumino-phosphates : représentation schématique de la SAPO-34 (a) et de la SAPO-18 (b) possédant une structure chabazite [82] 26

Figure 1.12 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe FAU [88] 30

Figure 1.13 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe MFI : vue de profil (a) – I : canal sinusoïdal ; II : canal droit ; III : intersection – et vue de dessus (b) [61, 97, 98] 31

Figure 1.14 : Schéma simplifié de la structure d'une zéolithe MOR (a) et répartition des atomes (b) [61, 100, 101] 31

Figure 2.1 : Graphes obtenus suite à la détermination de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur la zéolithe Na Y 2,55 39

Figure 2.2 : Fonctionnement du pycnomètre AccuPyc 1330 (Micromeritics) [105] 42

Figure 2.3 : Schéma du banc d'essai 46

Figure 2.4 : Schématisation de la colonne en quartz à l'intérieur du four tubulaire et de l'emplacement du thermocouple 49

Figure 2.5 : Schéma des cycles d'adsorption et de désorption 50

Figure 2.6 : Principe d'un front de percée [40] 52

Figure 2.7 : Exemple de représentation des quantités calculées à partir d'un front de percée de NO_2 52

Figure 3.1 : Image MEB d'un grain de zéolithe Na Y 2,55 62

Figure 3.2 : Modèle périodique de la zéolithe FAU 70

Figure 4.1 : Spectre FTIR montrant les pics caractéristiques de HNO_3, NO_2 et H_2O pendant la désorption de Na Y (spectre à 280°C) 112

- **Tableaux :**

Tableau 1.1 : Limites européennes d'émissions pour les engins mobiles non routiers [5–7] 8

Tableau 1.2 : Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle pour NO, NO_2, CO et CO_2 [3, 8, 11–14] 9

Tableau 1.3 : Emissions des moteurs diesel [15, 16] 10

Tableau 1.4 : Paramètres physiques des adsorbats étudiés [89, 90] 27

Tableau 1.5 : Caractéristiques physiques des adsorbants [15, 55, 56, 73] 28

Tableau 1.6 : Propriétés des zéolithes utilisées [97] 32

Tableau 2.1 : Doses de N_2 introduites en fonction de la pression relative 36

Tableau 2.2 : Dose de N_2 et CO_2 injectée en fonction de la zéolithe analysée et de la température ... 41

Tableau 2.3 : Caractéristiques techniques des régulateurs de débit massique 47

Tableau 2.4 : Concentrations des gaz présents dans les mélanges étudiés 51

Tableau 3.1 : Surfaces spécifiques de chaque zéolithe étudiée 58

Tableau 3.2 : Distribution du volume et de la surface des pores pour chaque zéolithe étudiée 59

Tableau 3.3 : Résultats granulométrique des zéolithes analysées 61

Tableau 3.4 : Images MEB de zéolithes en poudre 61

Tableau 3.5: Masse volumique de chaque zéolithe étudiée 62

Tableau 3.6 : Isothermes d'adsorption de N_2 sur cinq faujasites à 30, 50 et 70°C 66

Tableau 3.7 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à partir du modèle de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes 69

Tableau 3.8 : Énergies d'interactions de N_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 0 K et écart relatif entre les deux méthodes 72

Tableau 3.9 : Enthalpies d'adsorption de N_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes 72

Tableau 3.10 : Comparaisons des résultats obtenus expérimentalement avec la littérature 75

Tableau 3.11 : Isothermes d'adsorption de CO_2 sur cinq faujasites à 30, 50 et 70°C 76

Tableau 3.12 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à partir du modèle de Langmuir et de la relation de Clausius-Clapeyron à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes 78

Tableau 3.13 : Énergies d'interactions de CO_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 0 K et écart relatif entre les deux méthodes 78

Tableau 3.14 : Enthalpies d'adsorption de CO_2 déterminées à partir de la méthode PBE D2 et PBE TS/HI à 50°C et écart relatif entre les deux méthodes 79

Tableau 3.15 : Temps de claquage et quantités de NO_2 retenues suite à l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 83

Tableau 4.1 : Temps de claquage et quantités de NO_2 retenues au cours des cycles pour les zéolithes NH_4 Y, Na Y et H Y durant l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 97

Tableau 4.2 : Quantité de NO_2 retenue en corps pur ou en mélange – calculs effectués après la première adsorption à 30°C 98

Tableau 4.3 : Concentrations de sortie en fonction du temps de claquage $tcexp.$ et du temps d'équilibre $téq.$ suite aux expériences d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y séchée 107

Tableau 4.4 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 en présence de 0, 1 et 2 % de vapeur d'eau à 30°C sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 121

Tableau 4.5 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx en fonction de la température d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 125

Tableau 4.6 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 en présence de 0, 1 et 2 % de vapeur d'eau à 60°C sur la zéolithe Na Y séchée 130

Tableau 4.7 : Temps de claquage de NO_2 et concentrations de sortie des NOx suite aux expériences d'adsorption du mélange NO / NO_2 / O_2 / N_2 sans et en présence de 1 % de vapeur d'eau à 90°C sur la zéolithe Na Y séchée 133

Tableau 4.8 : Estimation de la masse de zéolithe Na Y 2,55 à utiliser en fonction des conditions expérimentales lors de l'adsorption de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 – capture du NO_2 présent dans les gaz d'échappement diesel d'un véhicule non routier de 19 kW 138

Tableau 4.9 : Adsorption de NO / O_2 / N_2 à 30°C 140

Tableau 4.10 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / N_2 à 30°C 141

Tableau 4.11 : Adsorption de NO_2 / H_2O / N_2 à 30°C 142

Tableau 4.12 : Adsorption de NO / NO_2 / H_2O / N_2 à 30°C 143

Tableau 4.13 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / H_2O / N_2 à 30°C 144

Tableau 4.14 : Adsorption de NO / NO_2 / O_2 / H_2O / N_2 pour T ≥ 60°C 145

- **Graphes :**

Graphe 3.1 : Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K 57

Graphe 3.2 : Isothermes d'adsorption de N_2 à 30°C 64

Graphe 3.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à 50°C à partir du modèle de Langmuir 67

Graphe 3.4 : Isostères d'adsorption de N_2 pour les cinq faujasites 68

Graphe 3.5 : Chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 déterminées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron 69

Graphe 3.6 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de N_2 à 50°C obtenues expérimentalement ou par DFT 73

Graphe 3.7 : Isothermes d'adsorption de CO_2 à 30°C 73

Graphe 3.8 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à 50°C à partir du modèle de Langmuir 76

Graphe 3.9 : Isostères d'adsorption de CO_2 pour les cinq faujasites 77

Graphe 3.10 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 déterminées à partir de la relation de Clausius-Clapeyron 77

Graphe 3.11 : Comparaison des chaleurs isostériques d'adsorption de CO_2 à 50°C obtenues expérimentalement ou par DFT 79

Graphe 3.12 : Isothermes d'adsorption de H_2O à 20°C 80

Graphe 3.13 : Fronts de percée de NO au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 82

Graphe 3.14 : Fronts de percée de NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 82

Graphe 3.15 : Fronts de percée de CO au cours de l'adsorption à 30°C de 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 84

Graphe 3.16 : Quantités des corps purs retenus sur les sept zéolithes 85

Graphe 4.1 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c) 91

Graphe 4.2 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe NH_4 Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c) 94

Graphe 4.3 : Concentration de sortie de NH_3 au cours de la désorption à 5°C.min^{-1} de 30 à 400°C de la zéolithe NH_4 Y 2,55 suite à l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dans N_2 95

Graphe 4.4 : Fronts de percée au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 1000 ppm de CO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe H Y 2,55 : CO (a), NO (b) et NO_2 (c) 96

Graphe 4.5 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée – le graphe intérieur est un zoom sur les deux premières minutes 100

Graphe 4.6 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 101

Graphe 4.7 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 102

Graphe 4.8 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 103

Graphe 4.9 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence de 8,5 % d'O_2 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 103

Graphe 4.10 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 104

Graphe 4.11 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée .. 105

Graphe 4.12 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence de 8,5 % d'O_2 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 106

Graphe 4.13 : Quantités de NO et NO_2 retenues et formées au cours des expériences d'adsorption de NO, NO_2 et du mélange NO / NO_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y séchée 108

Graphe 4.14 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 - le graphe intérieur est un zoom sur les deux premières minutes 109

Graphe 4.15 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 110

Graphe 4.16 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence d'eau liée dans la zéolithe Na Y 2,55 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 (graphe 4.15 et graphe 4.7) 111

Graphe 4.17 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et de 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 112

Graphe 4.18 : Quantités retenues et formées à t = 900 min de NO et NO_2 en fonction de la présence d'eau liée dans la zéolithe Na Y 2,55 lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO et 350 ppm de NO_2 dilués dans N_2 113

Graphe 4.19 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 114

Graphe 4.20 : Concentrations de sortie de H_2O au cours de son adsorption avec N_2 à 30°C sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 115

Graphe 4.21 : Quantités de H_2O retenues à l'équilibre en fonction de sa teneur dans le gaz vecteur N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 116

Graphe 4.22 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a), 1 % (b) et 2 % (c) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux 118

Graphe 4.23 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % (a) et 2 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.22 119

Graphe 4.24 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 121

Graphe 4.25 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 30°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée ou contenant de l'eau liée 122

Graphe 4.26 : Concentrations de sortie de NO (a) et NO_2 (b) au cours de l'adsorption à différentes températures de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 124

Graphe 4.27 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à différentes températures de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée..... 125

Graphe 4.28 : Concentrations de sortie de NO et NO_2 au cours de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a), 1 % (b) et 2 % (c) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux 127

Graphe 4.29 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % (a) et 2 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.28 128

Graphe 4.30 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 60°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 129

Graphe 4.31 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 0 % (a) et 1 % (b) de vapeur d'eau dans le mélange gazeux. 131

Graphe 4.32 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée avec 1 % de vapeur d'eau dans le mélange gazeux – zoom du graphe 4.31(b) 132

Graphe 4.33 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la teneur en eau lors de l'adsorption à 90°C de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2 et 8,5 % d'O_2 dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 133

Graphe 4.34 : Concentrations de sortie de NO, NO_2 et H_2O au cours de l'adsorption à 30°C (a), 60°C (b) et 90°C (c) de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 8,5 % d'O_2 et 1 % de H_2O dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 135

Graphe 4.35 : Quantités à t = 900 min de NO, NO_2 et H_2O retenues et/ou formées en fonction de la température lors de l'adsorption de 350 ppm de NO, 350 ppm de NO_2, 8,5 % d'O_2 et 1 % de vapeur d'eau dilués dans N_2 sur la zéolithe Na Y 2,55 séchée 136

Graphe 4.36 : Masses de zéolithe Na Y 2,55 à utiliser pour retenir NO_2 présent dans les gaz d'échappement diesel d'un véhicule non routier de 19 kW de puissance pendant huit heures (les numéros correspondent aux expériences indiquées dans le tableau 4.8) 139

Graphe 5.1 : Chaleurs isostériques d'adsorption de CO, NO, NO_2, CO_2, H_2O et N_2 déterminées à partir de la méthode DFT PBE TS/HI à 50°C pour différentes faujasites Y de rapport Si/Al = 47 151

Nomenclature

- **Acronymes :**

AFNOR	Association Française de NORmalisation
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BTP	Bâtiment et Travaux Publics
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COV	Composé Organique Volatile
DFT	Density Functional Theory
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DPNR	Diesel Particulate NOx Reduction
EGR	Exhaust Gas Recirculation
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
GGA	Generalized Gradient Approximation
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
IHM	Interface Homme Machine
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
LPCT	Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOF	Metal Organic Framework
MWNT	Multi-Walled carbon NanoTube
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
NSR	NOx Storage-Reduction
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAW	Projector Augmented Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
SAIEUS	Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines
SAPO	Silico-Alumino-Phosphate
SCR	Selective Catalytic Reduction
SNR	Selective NOx Recirculation
SWNT	Single-Walled carbon NanoTube
TS/HI	Tkatchenko-Sheffler/HIrshfeld
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
VLEP	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
VSSA	Volume-Specific Surface Area

- **Symboles :**

a	surface spécifique	$m^2.g^{-1}$
$a_{ext.}$	surface spécifique externe	$m^2.g^{-1}$
b	constante de Langmuir	Pa^{-1}
b_∞	constante d'affinité	Pa^{-1}
C	constante liée aux énergies d'adsorption et de liquéfaction	-
$C_{entrée}$	concentration d'entrée	ppm
C_g	concentration volumique du gaz	%
C_{sortie}	concentration de sortie	ppm
d	diamètre	m
d_{VSSA}	diamètre moyen équivalent	m
dv_{10}, dv_{90}	diamètre percentile	m
dv_{50}	diamètre médian	m
E_d	énergie d'activation pour la désorption	$J.mol^{-1}$
$\Delta E_{int.}$	énergie d'interaction	$J.mol^{-1}$
ΔH	enthalpie d'adsorption	$J.mol^{-1}$
K	constante de Langmuir	-
M	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
M_{N_2}	masse molaire de N_2	$kg.mol^{-1}$
m	masse de zéolithe à utiliser	kg
$m_{adsorbant}$	masse de l'adsorbant	g
$m_{exp.}$	masse de zéolithe utilisée au cours de l'expérience	kg
N	nombre de moles de gaz adsorbées	$mol.g^{-1}$
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_m	nombre de moles de gaz adsorbées sur une monocouche	$mol.g^{-1}$
$n_{adsorbée}$	quantité maximale de gaz adsorbée	mol
P	pression	Pa
P_0	pression atmosphérique	Pa
P_A	pression du gaz dans la chambre contenant l'adsorbant	Pa
P_B	pression du gaz après détente dans la chambre d'expansion	Pa
P_m	puissance du moteur	W
P_s	pression de vapeur saturante	Pa
Q	chaleur d'adsorption	$J.mol^{-1}$
Q_v	débit volumique	$m^3.s^{-1}$
q	quantité adsorbée	$mol.kg^{-1}$
q_m	quantité maximale adsorbée	$mol.kg^{-1}$
$q_{m_{exp.}}$	débit massique expérimental du gaz considéré	$kg.s^{-1}$
$q_{m_{g_{diesel}}}$	débit massique du gaz considéré présent dans le diesel	$kg.s^{-1}$

q_{st}	chaleur isostérique d'adsorption	J.mol^{-1}
$q_{v_{diesel}}$	débit volumique des gaz d'échappement diesel	m^3.s^{-1}
$q_{v_{exp.}}$	débit volumique expérimental du gaz considéré	m^3.s^{-1}
$q_{v_{tot.exp.}}$	débit volumique total expérimental	m^3.s^{-1}
R	constante des gaz parfaits (= 8,314)	J.mol^{-1}.K^{-1}
T	température	K
T_0	température de référence	K
$t_{ads.}$	temps d'adsorption souhaité	s
$t_{c_{exp.}}$	temps de claquage expérimental	s
$t_{éq.}$	temps d'équilibre	s
t_f	temps final	s
t_i	temps initial	s
$V_{adsorbant}$	volume de l'adsorbant	m^3
$V_{cellule}$	volume de la chambre dans laquelle est placé l'adsorbant	m^3
$V_{expansion}$	volume de la chambre d'expansion	m^3
V_g	volume de gaz	m^3
$VSSA$	surface spécifique volumique	m².m^{-3}
w_{min}	épaisseur minimale des pores de l'adsorbant	m
w_{max}	épaisseur maximale des pores de l'adsorbant	m

- **Lettres grecques :**

α	constante	-
δ	coefficient de dilatation thermique à la capacité maximale	K^{-1}
μ	moment dipolaire	D
ρ	densité moyenne	-
$\rho_{adsorbant}$	masse volumique de l'adsorbant	g.m^{-3}
σ_m	encombrement de la molécule de gaz	m²
τ_a	temps de séjour moyen	m².s.mol^{-1}
θ	taux de recouvrement	-

Références

[1] “Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes,” in *IARC Monographs*, vol. 105, 2014.

[2] B. Arnaudo *et al.*, “Enquête Sumer 2010 - Les risques professionnels en 2010 : de fortes différences d’exposition selon les secteurs,” *DARES Anal.*, vol. 10, pp. 1–12, 2013.

[3] “Directive (UE) 2017/164 de la Commission - du 31 janvier 2017 - établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d’exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification des directives de la Com,” *J. Off. l’Union Eur.*, vol. L 27, pp. 115–120, 2017.

[4] A. Haupais, “Combustion dans les moteurs Diesel,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. B2700, 1992.

[5] L. Pesant, “Elaboration d’un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β-SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel,” Thèse, Université Louis Pasteur, 2005.

[6] “Directive 97/68/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 1997 sur le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures contre les émissions de gaz et de particules polluants provenant des moteurs à combustion interne dest,” *J. Off. des Communautés Eur.*, vol. L 59, pp. 1–85, 1998.

[7] “Directive 2004/26/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 avril 2004 modifiant la directive 97/68/CE sur le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures contre les émissions de gaz et de particules polluants provenant des moteurs à combustion interne destinés aux engins mobiles non routiers,” *J. Off. l’Union Eur.*, vol. L 146, pp. 1–110, 2004.

[8] B. Courtois, B. Sallé, and M. Ferreira, “Prévention des expositions liées aux émissions des moteurs thermiques,” INRS, ED 6246, 2016.

[9] “Proposition de Réglement du Parlement Européen et du Conseil relatif aux exigences concernant les limites d’émissions et la réception par type pour les moteurs à combustion interne destinés aux engins mobiles non routiers,” Comission Européenne, 2014/0268 (COD), 2014.

[10] “Les valeurs limites d’exposition professionnelle : un outil concret pour la prévention des risques chimiques,” Ministère du Travail, France, pp. 171–190.

[11] “Directive de la Commission du 29 mai 1991 relative à la fixation de valeurs limites de caractère indicatif par la mise en oeuvre de la directive 80/1107/CEE du Conseil concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à une exposition à des agents chimiques, physiques et biologiques pendant le travail,” *J. Off. des Communautés Eur.*, vol. L 177, pp. 22–24, 1991.

[12] “Directive 98/24/CE du Conseil du 7 avril 1998 concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail,” *J. Off. des Communautés Eur.*, vol. L 131, pp. 11–23, 1998.

[13] “Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 relative à l’établissement d’une première liste de valeurs limites d’exposition professionnelle de caractère indicatif en application de la directive 98/24/CE du Conseil concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail,” *J. Off. des Communautés Eur.*, vol. L 142, pp. 47–50, 2000.

[14] “Directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d’exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE de la Commission,” *J. Off. l’Union Eur.*, vol. L 338, pp. 87–89, 2009.

[15] B. Courtois, A. Le Brech, F. Diebold, and D. Lafon, “Moteurs diesel et pollution en espace confiné,” *INRS - Hygiène sécurité du Trav.*, no. ND 2239-201-05, 2005.

[16] W. A. Majewski, “What Are Diesel Emissions,” *DieselNet*, 2017. [Online]. Available: https://www.dieselnet.com/tech/emi_intro.php.

[17] “Les gaz d’échappement des moteurs diesel cancérogènes,” IARC, 2012.

[18] A. Westermann, “Élimination sélective d’un mélange d’hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques,” Thèse, Université de Lorraine, 2013.

[19] “Monoxyde d’azote (NO),” *Dictionnaire Environnement*. [Online]. Available: http://www.dictionnaire-environnement.com/monoxyde_azote_no_ID458.html.

[20] “Dioxyde d’azote (NO2),” *Dictionnaire Environnement*. [Online]. Available: http://www.dictionnaire-environnement.com/dioxyde_azote_no2_ID1163.html.

[21] “Smog photochimique,” *Dictionnaire Environnement*. [Online]. Available: http://www.dictionnaire-environnement.com/smog_photochimique_ID787.html.

[22] F. Fajardie, “Interaction métal-supports reductibles. Application a la post-combustion automobile. Reaction CO-NO-O2,” Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1996.

[23] “Surveiller les intoxications dues au monoxyde de carbone,” Institut de Veille Sanitaire, 2015.

[24] A.-F. Cosseron, “Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels,” Thèse, Université de Haute-Alsace, 2012.

[25] L. Cournault and C. Lhote, “Monoxyde de carbone,” Agence Régionale de Santé de Bourgogne, 2012.

[26] S. Eymerie, “Etude experimentale des décharges atmosphériques générées par impulsions nanosecondes - Application au traitement des particules de suie diesel,” Thèse, Université de Rouen, 2003.

[27] Á. B. Palotás, L. C. Rainey, A. F. Sarofim, J. B. Vander Sande, and P. Ciambelli, “Effect of Oxidation on the Microstructure of Carbon Blacks,” *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 1, pp. 254–259, 1996.

[28] A. E. Awara, C. N. Opris, and J. H. Johnson, “A Theoretical and Experimental Study of the Regeneration Process in a Silicon Carbide Particulate Trap Using a Copper Fuel Additive,” *SAE Int.*, 1997.

[29] R. L. Vander Wal, “A TEM Methodology for the Study of Soot Particle Structure,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 126, no. 1–6, pp. 333–351, 1997.

[30] B. Martin, “Les techniques de dépollution des véhicules industriels,” IFP, 2004.

[31] D. Wu, “Etude expérimentale de l’impact de l’eau et/ou des suies vis-à-vis de l’adsorption des oxydes d’azote sur catalyseur modèle Platine-Baryum/alumine : Contribution à la compréhension des mécanismes d’adsorption,” Thèse, Université de Haute-Alsace, 2014.

[32] L. Masdrag, “Activité et sélectivité de catalyseurs de stockage-réduction des NOx pour la dépollution automobile. Influence de la nature des réducteurs présents,” Thèse, Université de Poitiers, 2012.

[33] M.-A. Gomez-Garcia, “Absorption-réduction des NOx provenant d’installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés,” Thèse, Université Louis Pasteur, 2004.

[34] W. Bögner *et al.*, “Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 7, no. 1, pp. 153–171, 1995.

[35] M. M. Maricq, “Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review,” *Aerosol Sci.*, vol. 38, pp. 1079–1118, 2007.

[36] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, “Texture des matériaux pulvérulents ou poreux,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. p1050, 2003.

[37] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

[38] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

[39] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, “Density functional theory methods for characterization of porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3–32, 2013.

[40] S. Marsteau, “Adsorption,” INRS, ED 4263, 2005.

[41] D. Pino, F. Plantier, and D. Bessieres, “Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range - Application to the CO2-CH4 binary mixture,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, pp. 1469–1477, 2014.

[42] S. Moreau, “L’adsorption et l’environnement,” *Culture Sciences Chimie*, 2003. [Online]. Available: http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/1056.

[43] A. M. Rubel, M. L. Stewart, and J. M. Stencel, “Activated carbon for control of nitrogen oxide emissions,” *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 3, pp. 562–567, 1995.

[44] H. Tamon, K. Kitamura, and M. Okazaki, “Adsorption of Carbon Monoxide on Activated Carbon Impregnated with Metal Halide,” *AIChE J.*, vol. 42, no. 2, pp. 422–430, 1996.

[45] J. Ma, L. Li, J. Ren, and R. Li, “CO adsorption on activated carbon-supported Cu-based adsorbent prepared by a facile route,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 76, pp. 89–93, 2010.

[46] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework,” *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, 1999.

[47] O. M. Yaghi, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, “Reticular synthesis and the design of new materials,” *Nature*, vol. 423, pp. 705–714, 2003.

[48] T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, and O. Yaghi, “MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, pp. 163–170, 2011.

[49] H. Jiang, Q. Wang, H. Wang, Y. Chen, and M. Zhang, “MOF-74 as an Efficient Catalyst for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NOx with NH3,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 1–26, 2016.

[50] A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson, and R. E. Morris, “Exceptional Behavior over the Whole Adsorption−Storage−Delivery Cycle for NO in Porous Metal Organic Frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 31, pp. 10440–10444, 2008.

[51] J. R. Karra and K. S. Walton, “Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal−Organic Framework Cu-BTC,” *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 8620–8626, 2008.

[52] Q. M. Wang *et al.*, “Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 55, pp. 217–230, 2002.

[53] Z. Nour, “Modélisation de l’adsorption des molécules à fort impact sur l’environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques,” Thèse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011.

[54] “Database of Zeolite Structures,” *IZA*. [Online]. Available: http://www.iza-structure.org/databases/.

[55] D. Bousquet, “Modélisation de l’adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles,” Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2013.

[56] M. Jeffroy, “Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales,” Thèse, Université Paris-Sud 11, 2010.

[57] S. Sircar and A. L. Myers, “Handbook of Zeolite Science and Technology,” in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 2003.

[58] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, and J. C. Jensen, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001.

[59] B. Carmon, A. Dyer, and D. Keir, “A study on the influence of pH and sodium concentration on the uptake of Cs(137), Sr(90) and Y(90) onto zeolites,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 125, no. 1, pp. 135–142, 1988.

[60] H. Upadek, B. Kottwitz, and B. Schreck, “Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents,” *Tenside Surfactants Deterg.*, vol. 33, no. 5, pp. 385–392, 1996.

[61] B. J. Adelman, G.-D. Lei, and W. M. H. Sachtler, “Co-adsorption of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide in zeolitic de-NOx catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 28, no. 2–4, pp. 119–130, 1994.

[62] O. Monticelli, R. Loenders, P. A. Jacobs, and J. A. Martens, “NOx removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals,” *Appl. Catal. B Environ.*, no. 3, pp. 215–220, 1999.

[63] W. Zhang, M. Jia, J. Yu, and T. Wu, “Adsorption Properties of Nitrogen Monoxide on Silver Ion-Exchanged Zeolites,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 920–923, 1999.

[64] Y.-Y. Huang, “Selective adsorption of carbon monoxide and complex formation of cuprous-ammines in Cu(I)Y zeolites,” *J. Catal.*, vol. 30, no. 2, pp. 187–194, 1973.

[65] N. N. Dutta and G. S. Patil, “Developments in CO separation,” *Gas Sep. Purif.*, vol. 9, no. 4, pp. 277–283, 1995.

[66] M. Davidová, D. Nachtigallová, R. Bulánek, and P. Nachtigall, “Characterization of the Cu+ Sites in High-Silica Zeolites Interacting with the CO Molecule: Combined Computational and Experimental Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 2327–2332, 2003.

[67] G. Sethia, G. P. Dangi, A. L. Jetwani, R. S. Somani, H. C. Bajaj, and R. V. Jasra, “Equilibrium and Dynamic Adsorption of Carbon Monoxide and Nitrogen on ZSM-5 with Different SiO2/Al2O3 Ratio,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 413–420, 2010.

[68] M. W. Ackley, S. U. Rege, and H. Saxena, “Application of natural zeolites in the purification and separation of gases,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 25–42, 2003.

[69] R. Chauveau, “Modélisation multiparamètre du phénomène d’adsorption pour la détermination des temps de percée des cartouches de masques à gaz,” Thèse, Université de Lorraine, 2014.

[70] D. Peralta, “Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures,” Thèse, Université de Haute-Alsace, 2011.

[71] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, “The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, pp. 988–992, 1990.

[72] D. Zhao *et al.*, “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,” *Science (80-.).*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 1998.

[73] “Centre for Nanoporous Materials,” *University of Manchester*. [Online]. Available: http://www.cnm.manchester.ac.uk/.

[74] F. Raji and M. Pakizeh, “Study of Hg(II) species removal from aqueous solution using hybrid ZnCl2-MCM-41 adsorbent,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 415–424, 2013.

[75] M.-R. Babaa, “Contribution à l’étude de l’adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois,” Thèse, Université Henry Poincaré, 2004.

[76] T. T. Nguyen, “Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés,” Thèse, Université de Toulouse, 2013.

[77] “Drug-delivery,” *University of Waterloo*. [Online]. Available: https://uwaterloo.ca/foldvari-group/research-program/drug-delivery.

[78] R. Das, M. E. Ali, S. B. A. Hamid, S. Ramakrishna, and Z. Z. Chowdhury, “Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination,” *Desalination*, vol. 336, pp. 97–109, 2014.

[79] S. Arepalli *et al.*, “Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, pp. 1783–1791, 2004.

[80] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, “Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 20, pp. 6092–6093, 1984.

[81] W. Lutz *et al.*, “Hydrothermal stability of zeolite SAPO-11,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 132, no. 1, pp. 31–36, 2010.

[82] D. S. Wragg, D. Akporiaye, and H. Fjellvåg, “Direct observation of catalyst behaviour under real working conditions with X-ray diffraction: Comparing SAPO-18 and SAPO-34 methanol to olefin catalysts,” *J. Catal.*, vol. 279, no. 2, pp. 397–402, 2011.

[83] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Chimie inorganique*. De Boeck, 2010.

[84] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, “Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, p. 1477, 2009.

[85] L. Xie, F. Liu, K. Liu, X. Shi, and H. He, “Inhibitory effect of NO2 on the selective catalytic reduction of NOx with NH3 over one-pot-synthesized Cu–SSZ-13 catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 1104–1110, 2014.

[86] A. Sultana, R. Loenders, O. Monticelli, C. Kirschhock, P. A. Jacobs, and J. A. Martens, “DeNOx of Exhaust Gas from Lean-Burn Engines through Reversible Adsorption of N2O3 in Alkali Metal Cation Exchanged Faujasite-Type Zeolites,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 39, no. 16, pp. 2934–2937, 2000.

[87] M. Guisnet and J.-P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*. vol. 3: Imperial College Press, 2002.

[88] P. Błoński, A. Birczyński, Z. T. Lalowicz, J. Datka, and Z. Łodziana, “Structure of the Hydroxyl Groups and Adsorbed D2O Sites in the DX Zeolite: DFT and Experimental NMR Data,” *J. Phys. Chem. C*, 2015.

[89] R. J. Argauer and G. R. Landolt, “Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same,” US3702886 A, 1969.

[90] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. vol. 6: Elsevier, 2007.

[91] “Scientific Highlights,” *Paul Scherrer Institut*. [Online]. Available: https://www.psi.ch/ceg/scientific-highlights.

[92] T. Yumura, S. Hasegawa, A. Itadani, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, “The variety of carbon-metal bonds inside Cu+-ZSM-5 zeolites: A density functional theory study,” *Materials (Basel).*, vol. 3, pp. 2516–2535, 2010.

[93] W. M. Meier, “The crystal structure of mordenite (ptilolite),” *Zeitschrift für Krist.*, vol. 115, no. 5–6, pp. 439–450, 1961.

[94] D. L. Bish and D. W. Ming, *Natural zeolites : occurrence, properties, applications*. Mineralogical Society of America, 2001.

[95] P. Simoncic and T. Armbruster, “Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study,” *Am. Mineral.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 421–431, 2004.

[96] J. A. Huertas-Miranda and M. Martinez-Iñesta, “Monte Carlo Studies of the Effect of Temperature, Si/Al, and Metal Loading on the Templated Synthesis of Pt Nanowires in MOR-type Zeolites,” *Nano Sci. Technol. Inst.*, vol. 2, pp. 633–636, 2010.

[97] “Standard Zeolite Powders,” *Zeolyst*. [Online]. Available: http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.aspx.

[98] C. Gatumel *et al.*, “Sciences et Technologies des Poudres,” *Ecole des Mines d’Albi*, 2018. [Online]. Available: http://nte.mines-albi.fr/STP/co/STP.html.

[99] E. Brunauer, P. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309–319, 1938.

[100] D. J. C. Yates, “Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography,” *Can. J. Chem.*, vol. 46, pp. 1965–1701, 1968.

[101] R. Cid, R. Arriagada, and F. Orellana, “Zeolites Surface Area Calculation from Nitrogen Adsorption Data,” *J. Catal.*, vol. 80, pp. 228–230, 1983.

[102] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke, “A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements,” *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 6, pp. 853–861, 1989.

[103] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, “Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 18, pp. 4786–4796, 1993.

[104] “NLDFT Analysis by SAIEUS program,” *Micromeritics*, 2014. [Online]. Available: http://www.nldft.com/.

[105] “AccuPyc II 1340,” *Micromeritics*. [Online]. Available: http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx.

[106] “Mastersizer 3000,” *Malvern Panalytical*. [Online]. Available: https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000.

[107] A. Raihane, “Etude du comportement des milieux granulaires vibres horizontalement application au remplissage des fusibles,” Thèse, Université Jean Monnet, 2010.

[108] A. Séron, N. Guigues, P. Négrel, and A. Besse, “Caractérisation chimique et minéralogique de la pollution atmosphérique particulaire dans le milieu urbain de l’agglomération lyonnaise,” BRGM, 2000.

[109] W. Wohlleben *et al.*, “Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 61, pp. 1–16, 2017.

[110] “RECOMMANDATION 2011/696/UE DE LA COMMISSION du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux,” *J. Off. l’Union Eur.* , vol. L 275, pp. 38–40, 2011.

[111] P. Le Cloirec, “Adsorption en traitement de l’air,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. g1770, 2003.

[112] “Mesurage des émissions de gaz d’échappement - Partie 1 : Mesurage des émissions de gaz et de particules au banc d’essai,” AFNOR, 2006.

[113] B. Jha and D. N. Singh, “Basics of zeolites,” in *Fly Ash Zeolites*, Springer, 2016.

[114] W. Shao, L. Zhang, L. Li, and R. L. Lee, “Adsorption of CO2 and N2 on synthesized NaY zeolite at high temperatures,” *Adsorption*, vol. 15, no. 5–6, pp. 497–505, 2009.

[115] D. D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. vol. 2: Imperial College Press, 1998.

[116] A. L. Myers, *Chemical Thermodynamics for Industry*. chapter 21: Royal Society of Chemistry, 2004.

[117] V. J. Inglezakis and A. A. Zorpas, “Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 39, pp. 149–157, 2012.

[118] G. D. Pirngruber, P. Raybaud, Y. Belmabkhout, J. Čejka, and A. Zukal, “The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO2 on faujasite Y,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 41, p. 13534, 2010.

[119] L. Grajciar, J. Čejka, A. Zukal, C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, and P. Nachtigall, “Controlling the adsorption enthalpy of CO2 in zeolites by framework topology and composition,” *ChemSusChem*, vol. 5, pp. 2011–2022, 2012.

[120] H. V. Thang *et al.*, “Adsorption of CO2 in FAU zeolites: Effect of zeolite composition,” *Catal. Today*, vol. 227, pp. 50–56, 2014.

[121] B. A. De Moor, M.-F. Reyniers, O. C. Gobin, J. A. Lercher, and G. B. Marin, “Adsorption of C2−C8 n-Alkanes in Zeolites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 4, pp. 1204–1219, 2011.

[122] F. Göltl and J. Hafner, “Modelling the adsorption of short alkanes in protonated chabazite: The impact of dispersion forces and temperature,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 166, pp. 176–184, 2013.

[123] G. Piccini *et al.*, “Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab initio Theory and Experiment for H-Chabazite,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 11, pp. 6128–6137, 2015.

[124] P. Kumar *et al.*, “H2S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 146, no. 1–3, pp. 127–133, 2011.

[125] C.-Y. Sung, S. Al Hashimi, A. McCormick, M. Cococcioni, and M. Tsapatsis, “A DFT study on multivalent cation-exchanged Y zeolites as potential selective adsorbent for H2S,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 172, pp. 7–12, 2013.

[126] X. Chen, B. Shen, H. Sun, and G. zhan, “Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 261, pp. 227–236, 2018.

[127] D. Smykowski, B. Szyja, and J. Szczygieł, “DFT modeling of CO2 adsorption on Cu, Zn, Ni, Pd/DOH zeolite,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 41, pp. 89–96, 2013.

[128] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, and M. Badawi, “Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: A periodic DFT study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 1–9, 2016.

[129] M. Chebbi, S. Chibani, J. F. Paul, L. Cantrel, and M. Badawi, “Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 239, pp. 111–122, 2017.

[130] P. Hohenbergt and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964.

[131] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133–1138, 1965.

[132] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.

[133] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.

[134] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.

[135] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.

[136] F. Göltl, A. Grüneis, T. Bučko, and J. Hafner, “Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites: Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Møller-Plesset perturbation theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 11, 2012.

[137] S. Grimme, “Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections,” *J. Comput. Chem.*, vol. 25, pp. 1463–1473, 2004.

[138] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, pp. 1787–1799, 2006.

[139] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 7, 2009.

[140] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, and M. Scheffler, “Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 236402, pp. 1–5, 2012.

[141] F. L. Hirshfeld, “Difference Densities by Least-Squares Refinement: Fumaramic Acid,” *Acta Cryst*, vol. B27, pp. 769–781, 1971.

[142] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, and J. G. Ángyán, “Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, no. 10, pp. 4293–4299, 2013.

[143] C.-Y. Sung, S. Al Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, and M. Cococcioni, “Density Functional Theory Study on the Adsorption of H2S and Other Claus Process Tail Gas Components on Copper- and Silver-Exchanged Y Zeolites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 5, pp. 3561–3575, 2012.

[144] S. M. W. Wilson, “Adsorption Separation of CO2 from CO in Syngas: Improving the Conversion of the Reverse Water Gas Shift Reaction,” University of Ottawa, 2015.

[145] R. Hernández-Huesca, L. Díaz, and G. Aguilar-Armenta, “Adsorption equilibria and kinetics of CO2 , CH4 and N2 in natural zeolites,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 15, pp. 163–173, 1999.

[146] P. J. E. Harlick and F. Handan Tezel, “An experimental adsorbent screening study for CO2 removal from N2,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 76, pp. 71–79, 2004.

[147] L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, and M.-H. Manero, “Adsorption - Aspects théoriques,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. J2730, 2016.

[148] C. Sedlmair, B. Gil, K. Seshan, A. Jentys, and J. A. Lercher, “An in situ IR study of the NOx adsorption/reduction mechanism on modified Y zeolites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 9, pp. 1897–1905, 2003.

[149] M. Che and A. J. Tench, “Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces,” in *Advances in Catalysis*, vol. 32, 1983, pp. 1–148.

[150] H. Borchert and M. Baerns, “The effect of oxygen-anion conductivity of metal-oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane,” *J. Catal.*, vol. 168, no. 2, pp. 315–320, 1997.

[151] Y. Chi and S. S. C. Chuang, “Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb4O7, La2O3, BaO, and MgO/γ-Al2O3,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 4673–4683, 2000.

[152] V. R. Choudhary and S. G. Pataskar, “Stepwise thermal deammoniation of NH4-Y and NH4-ZSM-5 zeolites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 587–592, 1985.

[153] U. Bentrup, A. Brückner, M. Richter, and R. Fricke, “NOx adsorption on MnO2/NaY composite: An in situ FTIR and EPR study,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 32, pp. 229–241, 2001.

[154] E. Leblanc, K. Jokela, L. Perier-Camby, and G. Thomas, “Étude physico-chimique des réactions entre oxydes d’azote. Application à l’analyse de ces gaz en sortie de systèmes de combustion,” *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.*, vol. 96, no. 5, pp. 759–777, 1999.

[155] J. Szanyi, J. H. Kwak, and C. H. F. Peden, “The Effect of Water on the Adsorption of NO2 in Na− and Ba−Y, FAU Zeolites: A Combined FTIR and TPD Investigation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 3746–3753, 2004.

[156] G. Li, S. C. Larsen, and V. H. Grassian, “Catalytic reduction of NO2 in nanocrystalline NaY zeolite,” *J. Mol. Catal. A Chem.* , vol. 227, pp. 25–35, 2005.

[157] Q. Sun, Z.-X. Gao, H.-Y. Chen, and W. M. H. Sachtler, “Reduction of NOx with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on Isotopic Labeling,” *J. Catal.*, vol. 201, pp. 89–99, 2001.

[158] A. Stäubli and R. Kropf, “Protection de l’air sur les chantiers,” OFEV, 2016.

[159] L. A. Mitchell *et al.*, “Prediction of n-Alkane Adsorption on Activated Carbon Using the SAFT–FMT–DFT Approach,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 3, pp. 1457–1463, 2014.

[160] L. Minh Cam, L. Van Khu, and N. Ngoc Ha, “Theoretical study on the adsorption of phenol on activated carbon using density functional theory,” *J. Mol. Model.*, vol. 19, pp. 4395–4402, 2013.

Etude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau

Application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés

Depuis 2012, les gaz d'échappement diesel sont considérés comme cancérigènes, ce qui représente un risque pour les travailleurs quotidiennement exposés à ces fumées. Cette étude s'intéresse plus particulièrement aux oxydes d'azotes (NOx) et au monoxyde de carbone (CO) présents dans l'échappement diesel. Actuellement, des solutions catalytiques permettent de réduire la concentration de sortie de ces composés mais elles ne sont pas viables pour les véhicules non routiers fonctionnant de façon discontinue et pour solutionner la problématique du « cold-start ». La thèse s'est alors orientée vers l'adsorption sur des zéolithes.

Dans un premier temps, sept zéolithes ont été choisies et l'étude de l'adsorption des corps purs en dynamique a montré qu'elles étaient peu efficaces dans la capture de NO et de CO mais qu'elles avaient de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis de NO_2. L'étude plus poussée sur trois d'entre elles, Na Y, NH_4 Y et H Y, a montré qu'en présence d'O_2 et/ou de vapeur d'eau dans le flux gazeux, des réactions chimiques se produisent, conduisant notamment à la formation de NO_2 et/ou de NO qui doivent alors être également adsorbé. Le rôle de la température d'adsorption a également été étudié sur la zéolithe Na Y. Son influence est importante à la fois sur la capacité d'adsorption et sur les cinétiques des réactions chimiques. Les capacités de rétention maximales des NOx sur la zéolithe Na Y sont obtenues à 30°C en présence d'O_2 dans le flux gazeux et en absence totale d'eau.

Afin d'améliorer la capture de NO et CO, il est possible d'estimer les capacités d'adsorption d'autres zéolithes en utilisant la modélisation moléculaire par Density Functional Theory (DFT) afin de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption.

Mots-clefs diesel, adsorption, zéolithes, fronts de percée, co-adsorption, vapeur d'eau, température

Study of the feasibility of a gas-solid adsorption process for the treatment of NOx and CO in the presence of water

Application to diesel engines emissions in confined spaces

Since 2012, diesel exhaust gases are considered to be carcinogenic, which is a risk to workers who are exposed to these fumes on a daily basis. This study focuses on nitrogen oxides (NOx) and carbon monoxide (CO) present in the diesel exhaust. Currently, catalytic solutions can reduce the outlet concentration of these compounds, but they are not viable for non-road vehicles operating intermittently and to solve the problem of "cold start". The thesis was then focuses on adsorption on zeolites.

As a first step, seven zeolites were selected and the study of the adsorption of pure components in dynamics showed that they were ineffective in the uptake of NO and CO but they had good adsorption capacities for NO_2. The further study on three of them, Na Y, NH_4 Y and H Y, showed that in the presence of O_2 and/or water vapor in the gaseous stream, chemical reactions occur, leading in particular to the formation of NO2 and/or NO which must then also be adsorbed. The role of adsorption temperature has also been studied on zeolite Na Y. Its influence is important on the adsorption capacity and on the kinetics of the chemical reactions. The maximum retention capacities of NOx on zeolite Na Y are obtained in presence of O_2 in the gaseous mixture and in absence of water.

In order to improve the uptake of NO and CO, it is possible to estimate the adsorption capacities of other zeolites by using molecular modeling by Density Functional Theory (DFT) to calculate the isosteric heats of adsorption.

Keywords diesel, adsorption, zeolites, breakthrough curves, co-adsorption, water vapor, temperature