

Multimetallic catalysts for NO direct decomposition in the presence of excess O₂

Catalyseurs multi-métalliques capables d'adsorber et de dissocier le NO en présence d'oxygène moléculaire

Supervisor: Frédéric MEUNIER, frederic.meunier@ircelyon.univ-lyon1.fr

Co-supervisors : Yves SCHUURMAN yves.schuurman@ircelyon.univ-lyon1.fr

Daniel BIANCHI, daniel.bianchi@ircelyon.univ-lyon1.fr

English Abstract:

This project will endeavor to determine efficient and durable catalysts for the direct decomposition of NO in the presence of a large excess of O₂:



A successful outcome would have a major impact on NO_x emission technologies, which are currently relying on the use of reductants (already present in the exhaust gases, e.g. CO, hydrocarbons, or added, such as NH₃) and complex cycling methods (NO_x trap^{i,ii}). Direct NO decomposition into N₂ and O₂ is thermodynamically highly favored at temperatures below 500°C. Alloys based on Ag and Au will be investigated, because of the known ability of silver to decompose nitric oxideⁱⁱⁱ and the resistance against oxidation of gold.

Sujet de thèse:

La dépollution des gaz d'échappement des véhicules essence se fait actuellement par le procédé catalytique dit trois voies consistant à l'aide d'un même catalyseur à base de métaux nobles Pt/Pd/Rh déposés sur un oxyde métallique du type CeO₂/Al₂O₃ d'une part à oxyder les hydrocarbures imbrulés (notés HC) et CO en CO₂ et H₂O et d'autre part à réduire des oxydes d'azote en N₂. Les futures normes et moyens d'homologation des véhicules imposent une amélioration de ce procédé. La modification des tests d'homologation des véhicules pour tenir compte de conditions de conduite plus réalistes va ainsi imposer de maintenir des performances élevées à fortes vitesses volumiques horaires (vvh > 120 000 h⁻¹). L'abaissement des normes sur les rejets va imposer d'une part un gain d'efficacité sur l'élimination des polluants lors du démarrage du véhicule (basses températures) et d'autre part une limitation des émissions de CO₂. Ceci redonne de l'intérêt au fonctionnement des véhicules essence en mélanges pauvres caractérisés par un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de combustion des carburants. Pour ces conditions opératoires le procédé trois voies perd de son efficacité pour le traitement des NO_x et nécessite un traitement complémentaire par soit l'ammoniac (NH₃-SCR)^{iv} soit par le procédé NO_x-trap^{i,ii}, à qui sont associés des coûts et difficultés supplémentaires.

Ce projet a pour but de faciliter le développement de méthodes de dépollution des gaz d'échappement automobile de véhicule diesel ou essence en mélanges pauvres ne nécessitant pas l'utilisation de réducteurs sacrificiels tels que les hydrocarbures ou l'ammoniac. La décomposition directe du NO en N₂ et O₂ en présence du large excès de O₂



Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

Bourse de thèse MESR 2017, Ecole Doctorale de Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1

est thermodynamiquement favorable aux basses températures, mais les vitesses de réactions sur les meilleurs catalyseurs (Cu/ZSM-5) sont très insuffisantes ou bien nécessitent des températures de réaction trop élevées (850°C sur BaMnO₃-based perovskites^v).



De nouveaux catalyseurs supportés à base de métaux nobles à base d'or et d'argent seront préparés et caractérisés, notamment par adsorption de molécules sondes CO et NO. Les propriétés catalytiques de dissociation du NO sur l'argent sont connuesⁱⁱⁱ et l'or possède de son côté une forte résistance à être oxydé. La préparation de nanoparticules d'alliage dans des nano-boîtes de zéolithes a récemment été démontrée par notre groupe^{vi} et permettra la préparation de catalyseurs modèles bien définis. L'effet de la présence de O₂ sera étudié et les vitesses de décomposition seront mesurées sur un mini-pilote catalytique. Des paramètres thermodynamiques (chaleur d'adsorption du NO, composition métallique en surface, stabilité des phases oxydes et nitrate) et cinétique (constante de vitesse, énergies d'activation) seront déterminés par diverses méthodes physico-chimiques précédemment développées au laboratoire^{iv}. Des mesures spectroscopique *operando* seront également effectuées pour tenter de déterminer la nature et concentration des espèces menant aux produits N₂O et N₂.

Références

ⁱ Takahashi et al., Catal. Today 27 (1996) 63.

ⁱⁱ Meunier et al., Appl. Catal. B : Env. 181 (2016) 534.

ⁱⁱⁱ Meunier et al., J. Catal. 187 (1999) 493

^{iv} Bianchi et al., J. Phys. Chem. C : 118 (2014) 15664 ; id. 118 (2014) 15677; id. 119 (2015) 15401; id. 119 (2015) 16089.

^v Iwakuni et al., Appl. Catal. B: Env. 74 (2007) 299.

^{vi} Li et al., ChemNanoMat, 2 (2016) 534.