



Catalyse de Traitement de l'Air et Dépollution

M. Daturi

ENSICAEN, Université de Caen, CNRS
6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France
<http://www-lcs.ensicaen.fr>





Catalyse et Spectroscopie

- Spectroscopie pour la compréhension de la catalyse

Caractérisations (*in-situ*)

Un regard à l'intérieur du réacteur en fonctionnement (*operando*)

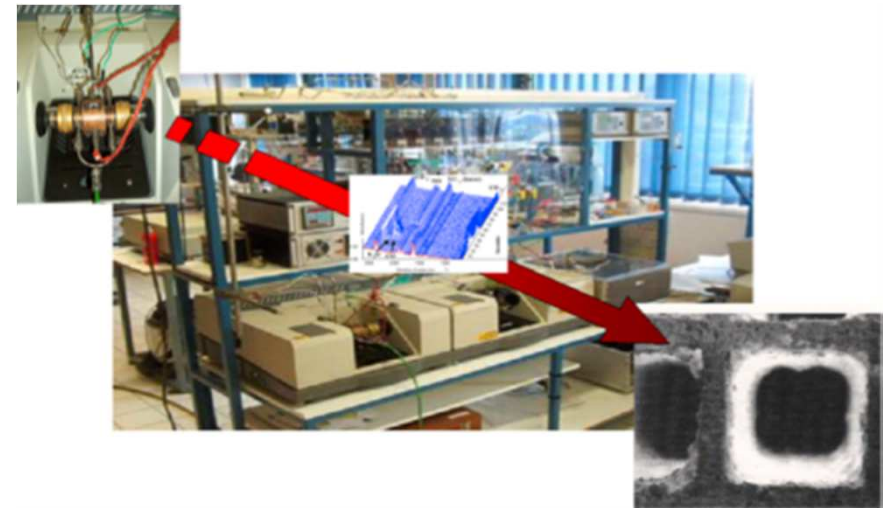
- Fusion de deux laboratoires de catalyse et spectroscopie dans les années 80

Première cellule IR *operando* en 1988

RMN en 1996

Synthèse (zéolithes) en 2009

- ~ 60 personnes : 9 PR ou DR, 12 MCF, 11 Support technique et administratif
- Laboratoire ayant une forte reconnaissance nationale (A+) et internationale (articles dans des revues à fort impact, invitations, ...)

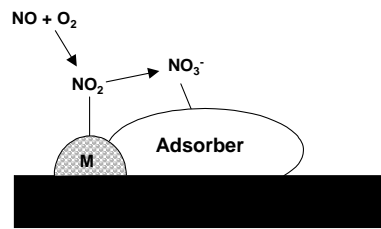


La dépollution des émissions des véhicules

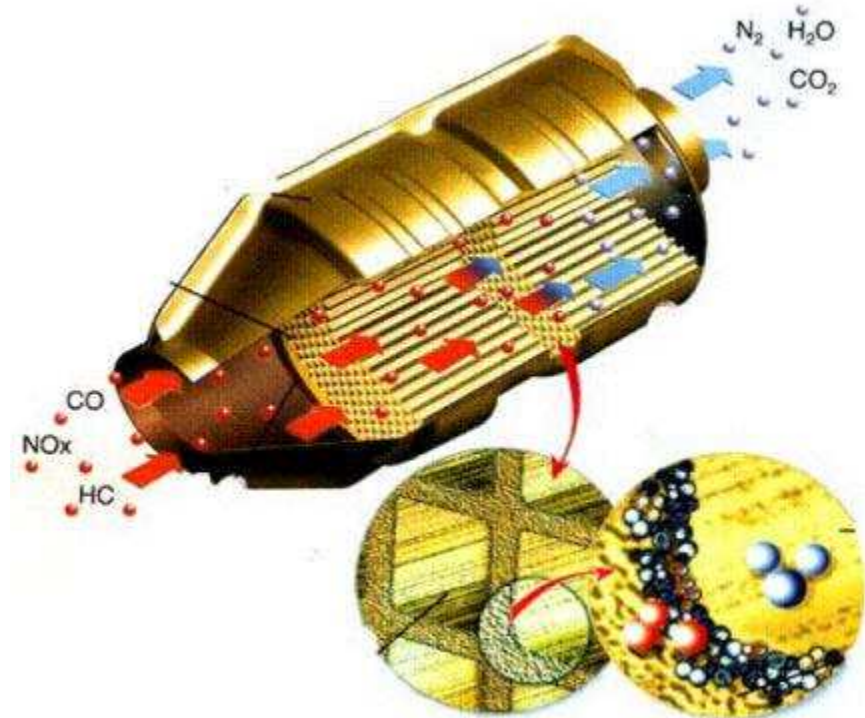
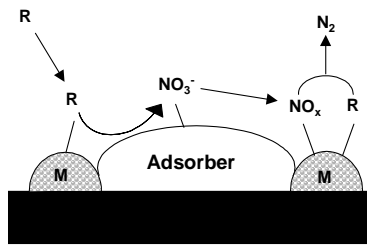
- Elimination de CO et HC des véhicules essence et Diesel
- Réduction des NOx émis par les moteurs à mélange pauvre

■ Procédé NOx-trap

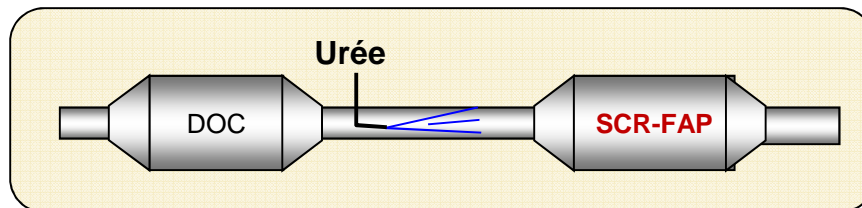
I. Storage (Lean phase)



II. Reduction (Rich phase)

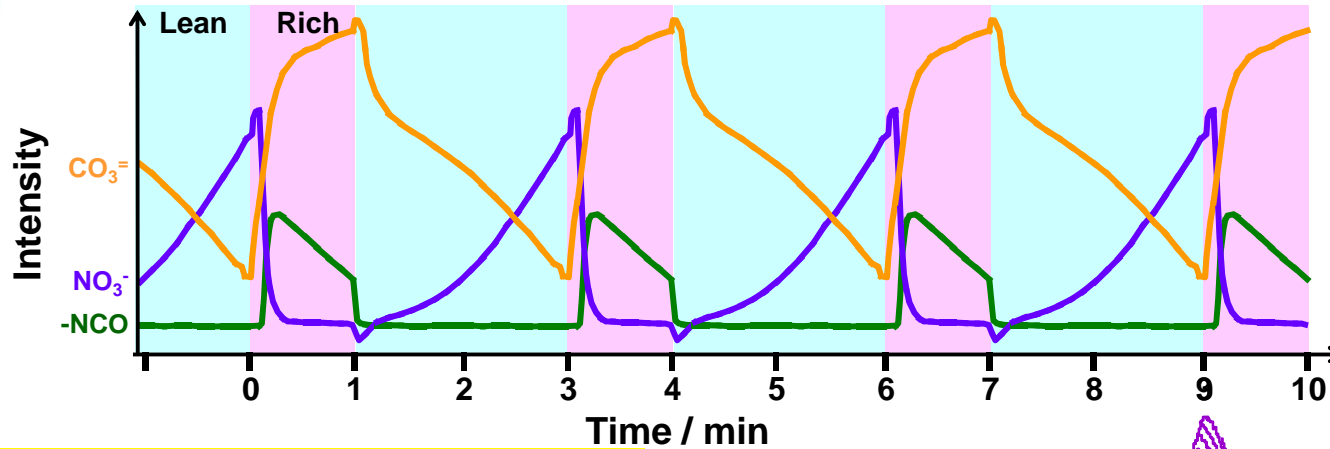


■ Procédé SCR



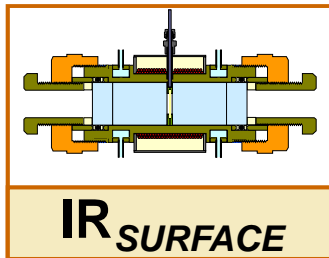


Analyse et modélisation de systèmes NOx-trap

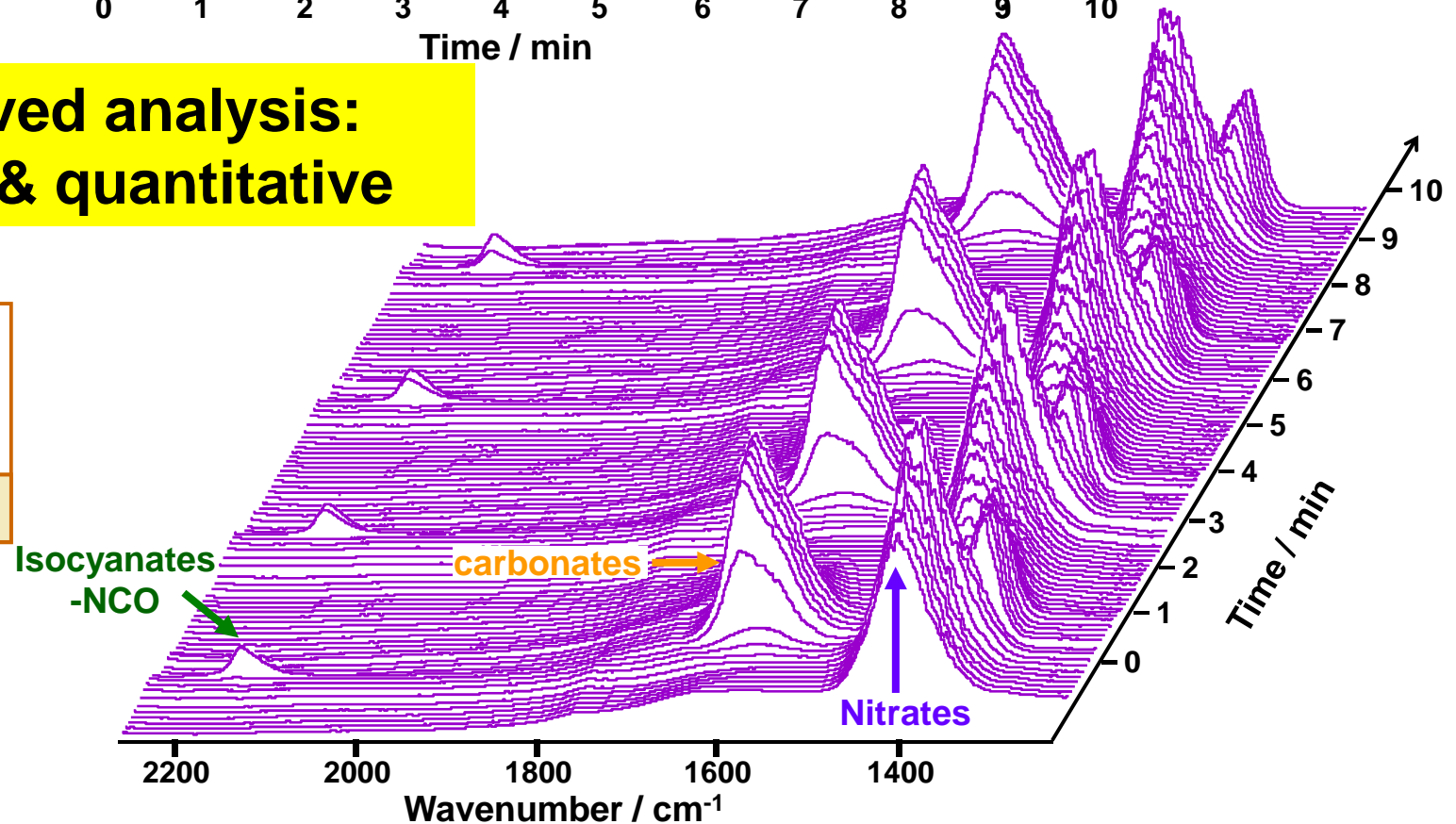


Alternate lean/rich cycles

**Time-resolved analysis:
qualitative & quantitative**



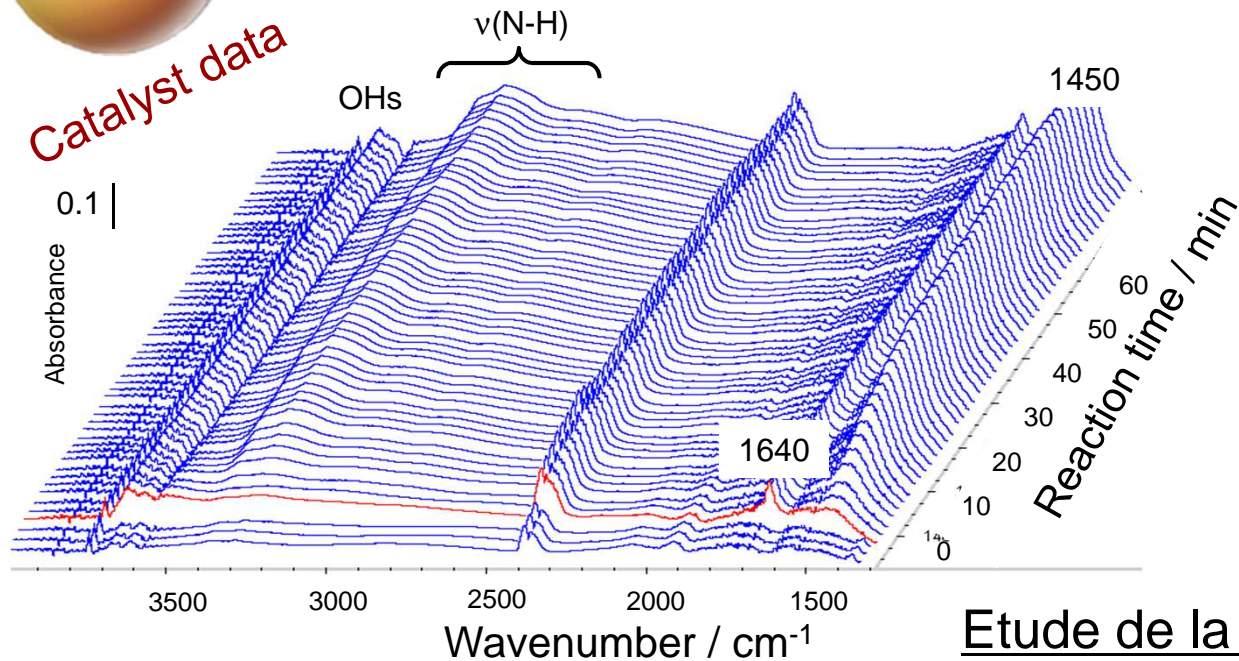
T = 400° C





SCR sur des systèmes zéolithiques au Fe

Catalyst data



Compréhension du mode de fonctionnement :

Adsorption de NH_3

Formation de NH_4^+

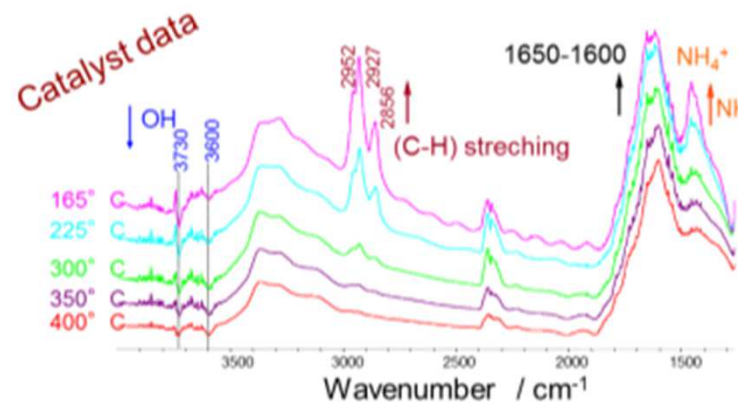
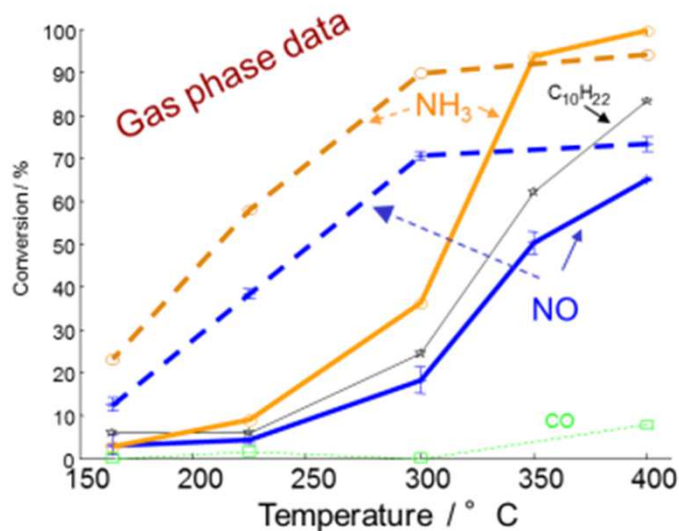
Réaction avec les NO_x

Effet du ratio NO/NO_2

Etude de la désactivation :

Empoisonnement des sites par les HC

Formation de coke, ...



I. Malpartida, *et al.*,
Appl. Catal. B, 102
(2011) 190

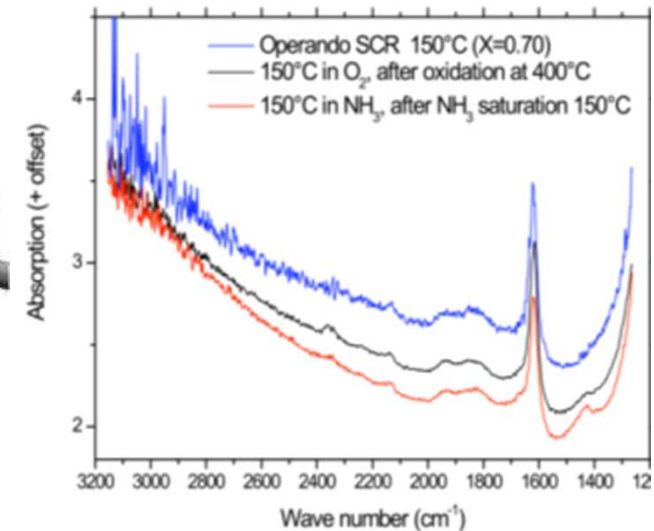
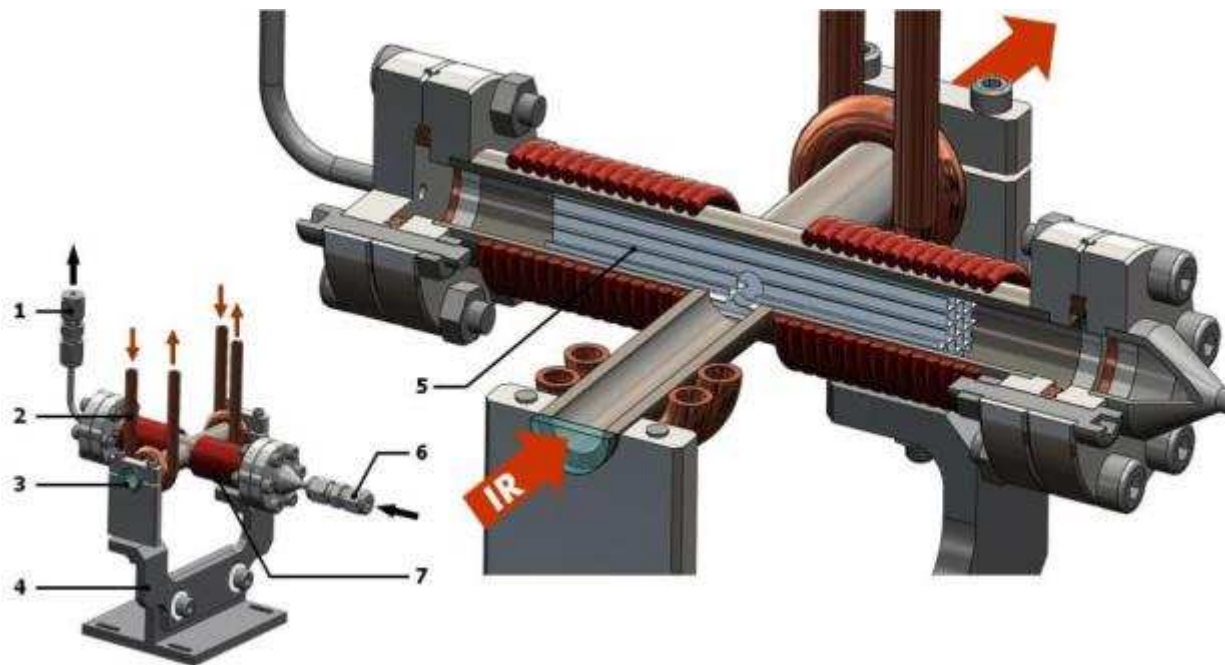
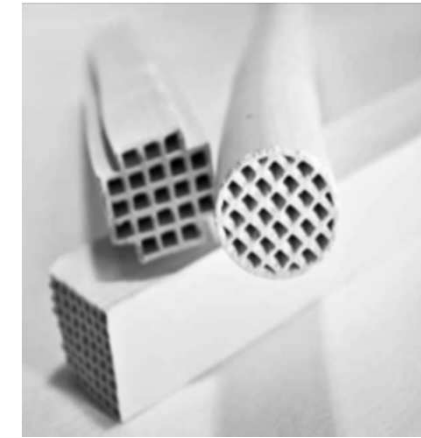
I. Malpartida, *et al.*,
Appl. Catal. B, 113/114
(2012) 52



SCR des NOx de sources stationnaires : vers l'analyse d'un catalyseur réel

- Possibilité d'étudier un catalyseur mis en forme?

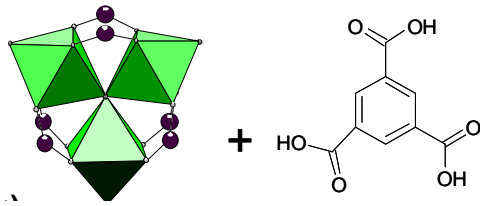
S. Rasmussen *et al.*, PCCP 14 (2012) 2171



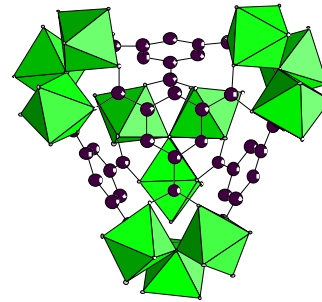
Une nouvelle cellule pour caractériser un monolithe par IR!



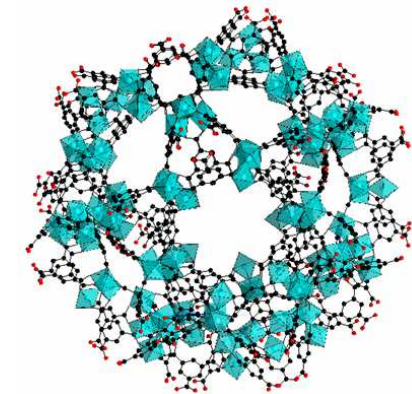
Metal-Organic Frameworks pour l'adsorption de gaz à effet de serre



clusters inorganiques +
ligands organiques

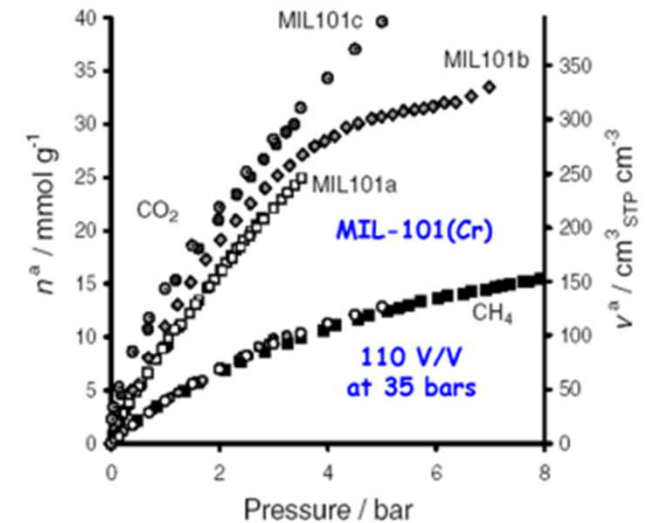
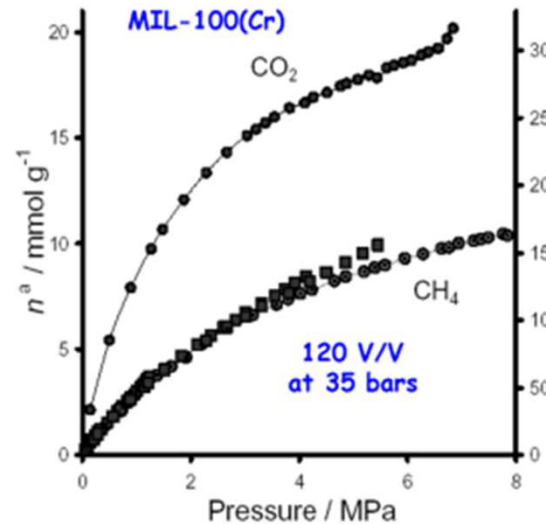


Supertetrahedron
(Second Building Unit)



MIL-100
Cavités Mesoporeuses
Ouvertures Microporeuses

Capacité d'adsorption du méthane modérée, mais énorme pour le CO₂ (300-400 V/V à haute Pression)



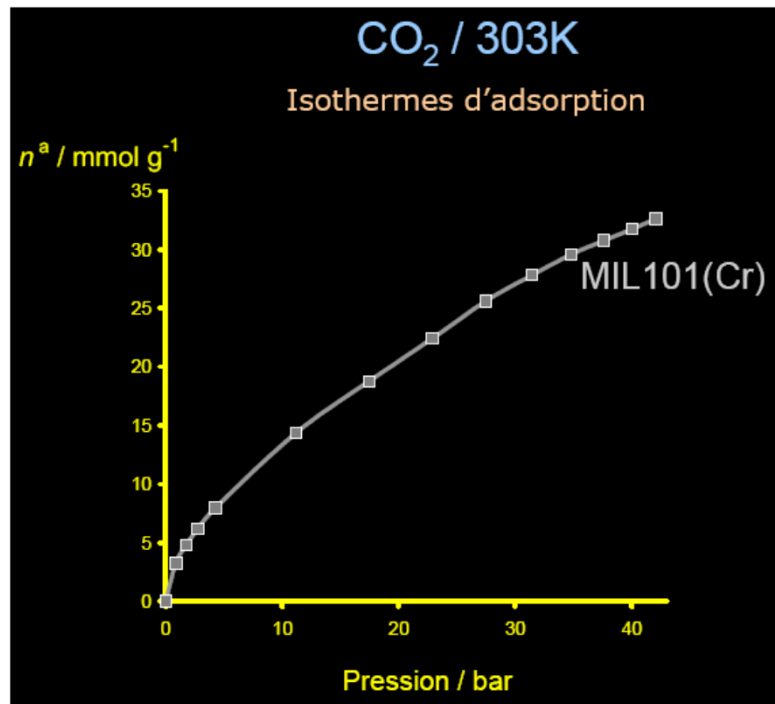


Capacité du MIL-101 pour le stockage du CO₂

Table 2. Carbon Dioxide Adsorption Capacities for Various Adsorbents

adsorbent	conditions	max loading (mmol g ⁻¹)	max loading (cm ³ cm ⁻³)
silicalite ³⁵	302 K/3.0 MPa	2.5	123
zeolite NaX ³⁶	302 K/3.0 MPa	7.8	147
SBA-16 ³¹	300 K/3 MPa	nongrafted 6 grafted 3-4	na na
active carbon NORIT R1 ⁶	298 K/3.0 MPa	10	96
active carbon - Maxsorb ⁶	298 K/3.5 MPa	25	162
Cu(bpy)(BF ₄) ₂ ¹³	273 K/3.0 MPa	4	153
MIL53(Al, Cr) ¹⁴	302 K/2.5 MPa	10	225
HKUST-1 ^{15,25}	298 K/4.2 MPa	10.7	210
MIL-47(V) ¹⁴	302 K/2.0 MPa	11	250
IRMOF-1 ¹⁵	298 K/3.5 MPa	21.7	290
MOF-177 ¹⁵	298 K/4.2 MPa	33.5	320
MIL-100(Cr)	304 K/5.0 MPa	18	280
MIL-101c(Cr) ^a	304 K/5.0 MPa	40	390

^a Sample MIL-101 activated by EtOH + NH₄F treatments.



← 400 X son volume en CO₂

P. L. Llewellyn, et al., *Langmuir*, 2008

+ adsorption réversible de nombreux polluants sur des systèmes fonctionnalisés ...



Elimination de COV

- Le contexte : purification de l'air (des COV)
Habitacles de véhicules, chambres réfrigérées, clim ...

- BUT : remplacer les charbons actifs par un catalyseur

Adsorption



Transformation

- Etude mécanistique

- Activité à basse T [0 – 50° C] sous air (20% O₂)
- Vérifier que le procédé est sûr (pas d'intermédiaires toxiques)
- Améliorer le catalyseur

- Oxidation sur systèmes de type Au/TiO₂ et **Au/CeO₂**

- Application à : CO, **méthanol**, TMA, acide valérique, mercaptans, ...

- Approche : IR *operando* couplé avec le SSITKA

[JACS 132 (2010) 10832]
[Catal. Today 182 (2012) 3]

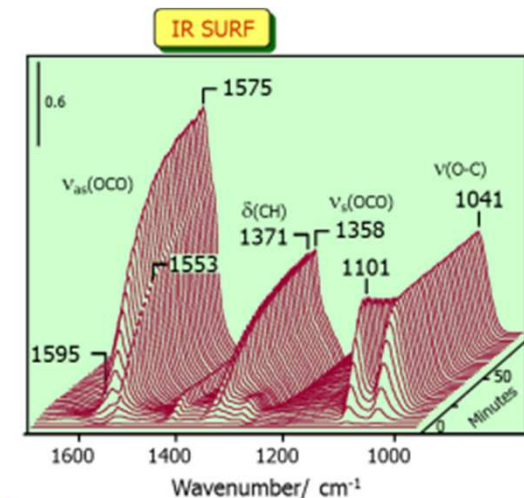
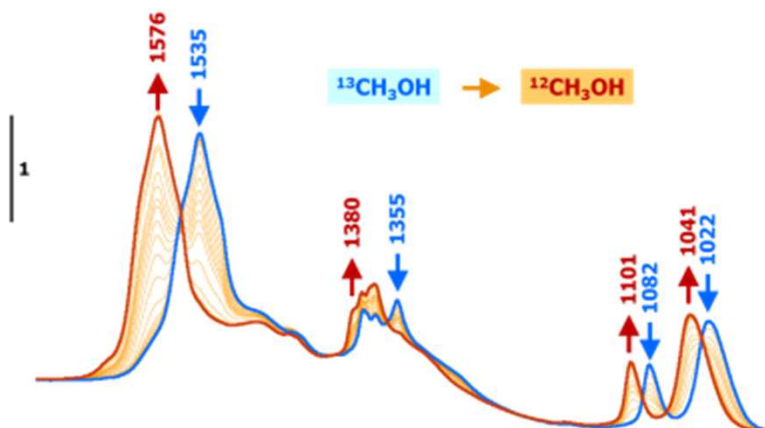
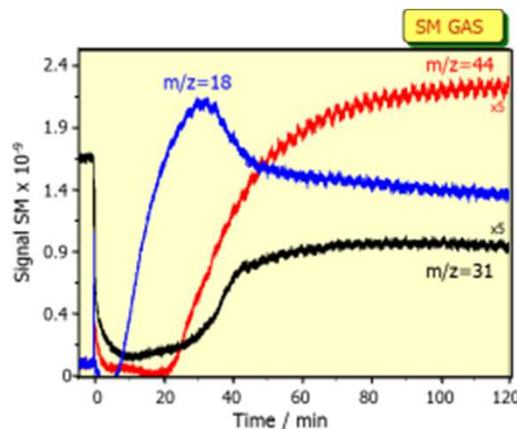
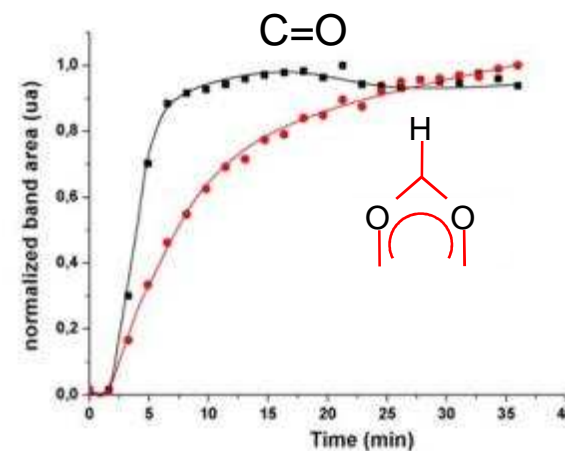
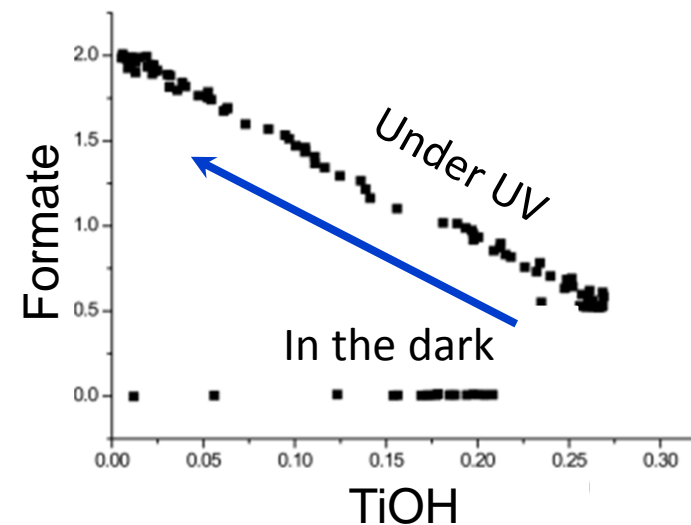
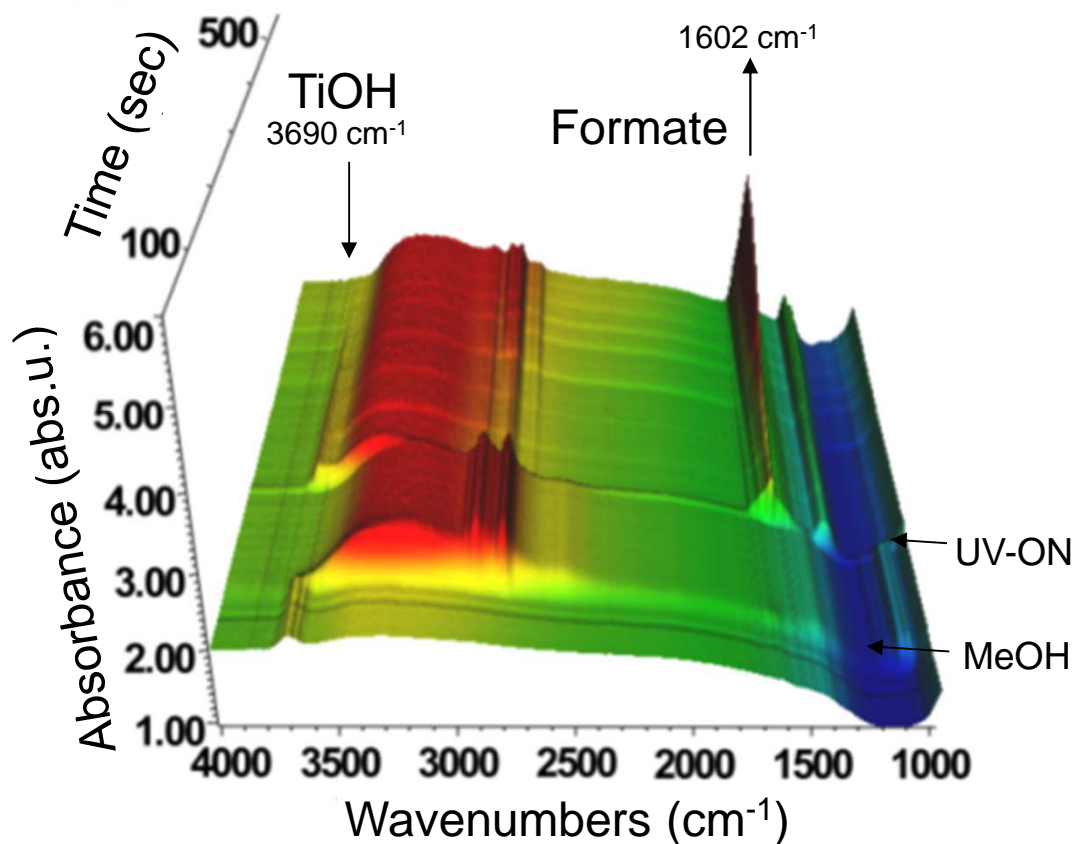




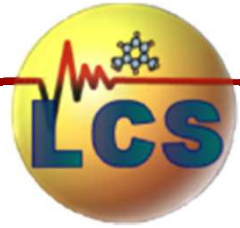
Photo-oxidation de MeOH sur TiO₂



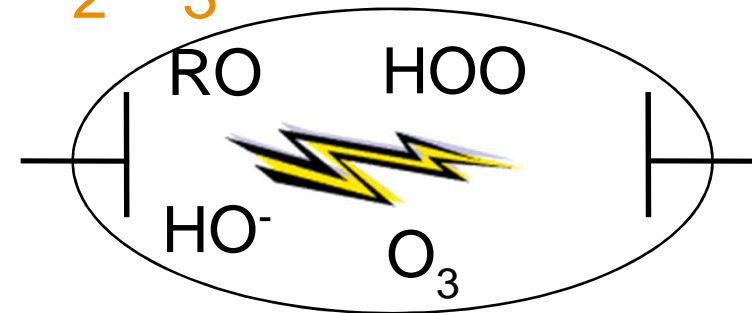
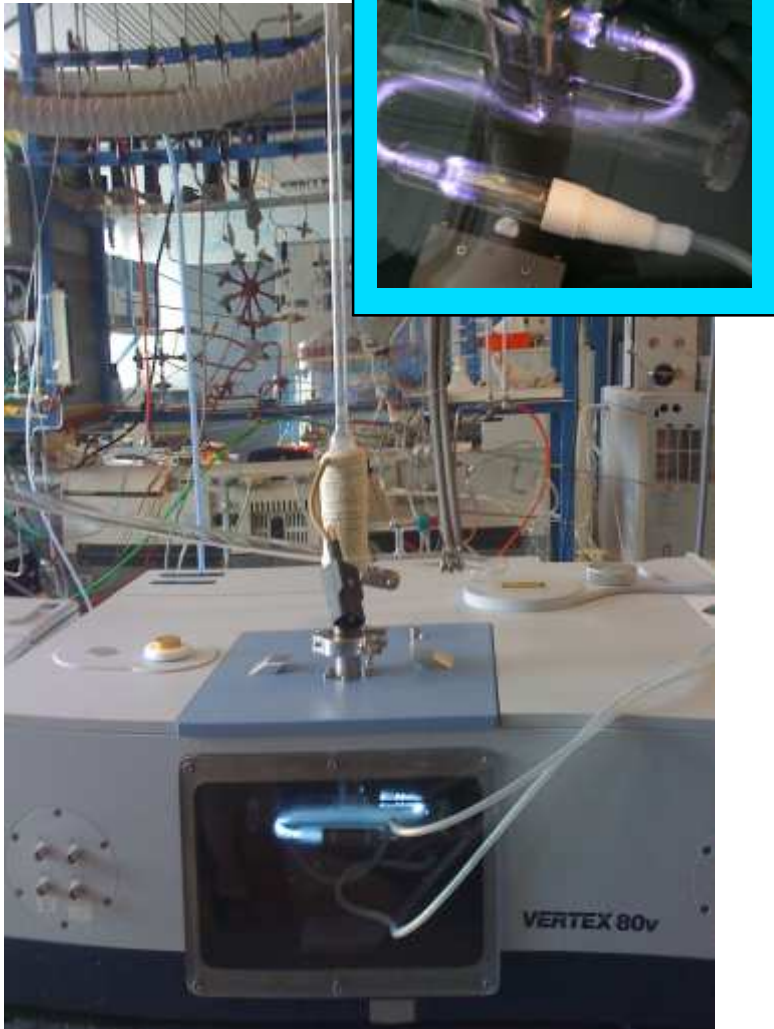
- optimiser les sites d'adsorption
- déterminé le mécanisme, rôle des formiates de surface
- Objectif: aller vers le TOF réel
- obtenir un standard d'évaluation des catalyseurs

M. El-Roz, M. Kus, P. Cool, F. Thibault-Starzyk, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13252.

M. El-Roz, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, *Catal Today* 2013, **205**, 111.



élimination de VOC par plasma froid sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



- Plasma froid
 - Etat excité d'un gaz (décharge e^-)
 - Moyen efficace d'apporter de l'énergie chimique
 - Radicaux, espèces très réactives
- Catalyse hétérogène assistée par Plasma
 - Amener de l'énergie par plasma froid plutôt que par chauffage
 - Mécanisme réactionnel inconnu
- Observations par IR
 - Cellule en quartz, pastilles autosupportées, transmission (absorption)
 - Porte échantillon mobile, Plasma dans le faisceau IR
 - Faible pression (0-15 mbar), 2 kV 50 Hz
 - Fenêtres en KBr ou CaF_2

M. Rivallan, S. Aiello, F. Thibault-Starzyk, *Review of Scientific Instruments*, 2010, **81**, 103111.

M. Rivallan, E. Fourré, S. Aiello, J.M. Tatibouët, F. Thibault-Starzyk, *Plasma Proc. Polym.*, 2012