

Université de Ferhat Abbas Sétif 1 (UFAS)

Université de Haute alsace (UHA)

Unités de recherche

Laboratoire Génie des procédés chimiques (LGPC)

Laboratoire Gestion des risques et environnement (GRE)

Présentée par AKEF Ayoub

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Domaine : Sciences et technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Recherche d'une optimisation de l'oxydation des suies et des gaz dans l'utilisation massive de biocarburants : nouvelles formulations catalytiques.

Soutenue le : 17/12/2024

Thèse dirigée par

Pr. TSCHAMBER Valérie

Professeur à l'Université de Haute Alsace

Pr. AMMARI Fatima

Professeur à l'Université de Ferhat Abbas-Sétif 1

Dr. ZOUAOUI-MAHZOUL Nabila

Maitre de Conférences à l'Université de Haute Alsace

Rapporteurs

Pr. COUSIN Renaud

Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)

Pr. BOURAS Omar

Professeur à l'Université de Blida 1.

Examineurs

Pr. AZAMBRE Bruno

Professeur à l'Université de Lorraine

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Haute-Alsace (UHA-Mulhouse, France) et l'Université Ferhat Abbas (UFAS-Sétif 1, Algérie) financé par le programme Tassili-Campus France.

Un grand merci aux professeurs **Renaud COUSIN**, **Bruno AZAMBRE** et **Omar BOURAS** qui m'honorent en acceptant de juger ce travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques.

Je tiens à remercier chaleureusement mes directrices de thèse, Madame **Fatima AMMARI** Professeur à l'université de Ferhat Abbas sétif1 et Madame **Valérie TSCHAMBER** Professeur à l'université de Haute Alsace de Mulhouse, de m'avoir encadrées, pour leurs conseils avisés et leur soutien constant. Leur rigueur scientifique, leur exigence intellectuelle et leur accompagnement bienveillant ont été le moteur essentiel dans la réussite de ce travail.

Je remercie également ma co-directrice de thèse Madame **Nabila ZOUAOUI-MAHZOUL**, Maître de Conférences à l'université de Haute Alsace de Mulhouse, pour son expertise précieuse, ses remarques pertinentes et sa disponibilité. Son soutien a enrichi cette thèse et m'a permis de mieux structurer mes recherches. Un grand merci également à Julie SCHOBING, Maître de conférences à l'Université de Haute Alsace pour son aide et sa disponibilité lors des expériences et également lors des différentes réunions de travail.

Un grand merci à mes collègues et membres du laboratoire qui m'ont apporté leur aide et leurs précieux conseils. Leurs encouragements, l'atmosphère collaborative et les discussions informelles ont été des sources d'inspiration.

Je remercie chaleureusement mes parents, ma famille et mes proches, dont le soutien infaillible a été essentiel. Leur patience, leur compréhension et leurs encouragements m'ont permis de traverser les moments difficiles tout au long de ce parcours.

Enfin, je remercie toutes les personnes et institutions qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, que ce soit par leur aide matérielle, intellectuelle ou morale.

A toutes et à tous, merci infiniment !

Table des matières

Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Introduction générale.....	1

Chapitre I

I.1. Généralités sur les carburants Diesel et Biodiesel et leurs émissions.....	8
I.2. Les systèmes de dépollution d'un échappement Diesel.....	15
I.3. Oxydes et oxydes mixtes de cérium et de zirconium.....	21
I.4. L'or en vedette dans la catalyse.....	32
I.5. Effet des émissions Biodiesel sur la réactivité.....	42
I.6. Orientations de notre recherche.....	46
I.7. Références.....	47

Chapitre II

II.1. Méthodes de synthèse des catalyseurs.....	59
II.2. Conditionnement des échantillons par traitement hydrothermal.....	63
II.3. Etude de la réactivité des catalyseurs.....	63
II.4. Conditions opératoires.....	65
II.5. Méthodes de calculs.....	68
II.6. Techniques de caractérisation.....	71
II.7. Références.....	75

Chapitre III

III.1. Analyse chimique.....	77
III.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux.....	77

III.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	80
III.4. Réduction en température programmée (RTP).....	83
III.5. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	85
III.6. Microscopie électronique à transmission (MET).....	95
III.7. Discussion des résultats de MET sur les échantillons Au/CeZrO ₂ -DP et Au/CeZrO ₂ -RC.....	102
III.8. Références.....	104

Chapitre IV

Partie A : Oxydation des gaz sur le support CeZrO₂	107
IV.A.1. Oxydation des gaz individuels.....	108
IV.A.2. Activité des catalyseurs en présence d'un mélange complexe de gaz.....	116
IV.A.3. Conclusion.....	127
Partie B : Oxydation des gaz sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC	128
IV.B.1. Oxydation des gaz individuels.....	129
IV.B.2. Activité des catalyseurs à base d'or en présence d'un mélange complexe de gaz.....	137
IV.B.3. Conclusion.....	148
IV.4. Références	150

Chapitre V

V. Oxydation catalytique des suies.....	155
V.1. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous O ₂	155
V.2. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous NO+O ₂	163
V.3. Oxydation du noir de carbone sous le mélange NO ₂ + NO+O ₂	171
V.4. Effet de la présence d'éléments inorganiques (Na et P).....	178
V.5. Résumé des principaux résultats catalytiques/Corrélations réactivité-structure.....	186
V.6. Références.....	191
Conclusion générale.....	193

Liste des abréviations

Liste des abréviations

DOC : Catalyseur d'oxydation Diesel (Diesel oxidation catalyst)

FAP : Filtre à particules

SCR : Réduction catalytique sélective (Selective catalytic reduction)

CO_x : Monoxide et dioxyde de carbone

NO_x : Les oxydes d'azote

PM : Matière particulaire (Particulate Matter)

SOF : Fraction organique soluble

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycyclique

NPs Au : Nanoparticules d'or

LHHW : Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

ER : Eley-Rideal

HAuCl₄ : L'acide tétrachloroaurique (III)

PVA : L'alcool polyvinylique

NaBH₄ : Tétrahydruroborate de sodium

NC : Noir de carbone

DP : Dépôt-précipitation

RC : Réduction chimique

THT : Traitement hydrothermal

TPO : Oxydation à température programmée (Temperature programmed oxidation)

BET : Brunauer, Emmett et Teller

ρ : Masse volumique apparente

DRX : Diffraction de rayons X

MET : Microscopie électronique à transmission

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

RTP : Réduction à température programmée

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

MD : Mélange Diesel

Liste des abréviations

MBD : Mélange BioDiesel

TP_{co} : Température de production de CO

TP_{co2} : Température de production de CO

Liste des figures

Chapitre I

- Fig I.1.** Impact du pourcentage du biodiesel sur les émissions issues d'un véhicule lourd.
- Fig I.2.** Structure élémentaire d'une matière particulaire issue de la combustion automobile.
- Fig I.3.** Analyse élémentaire de la suie issue de la combustion de Diesel ou biodiesel.
- Fig I.4.** Dispositifs de dépollution (DOC, FAP et SCR).
- Fig I.5.** Schématisation du catalyseur d'oxydation diesel (DOC).
- Fig I.6.** Schématisation d'un filtre à particule (FAP).
- Fig I.7.** Système de la réduction catalytique sélective (SCR).
- Fig I.8.** Schéma de la structure du réseau du $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Fig I.9.** Les différentes étapes de la synthèse par sol-gel.
- Fig I.10.** Présentation de l'or sous différents échelles.
- Fig I.11.** Les approches "Top-Down" et "Bottom-Up" pour la synthèse des nanoparticules d'or.
- Fig I.12.** Synthèses des nanoparticules d'or par des méthodes biologiques.
- Fig I.13.** Schéma représentatif des différentes morphologies des nanoparticules d'or.
- Fig I.14.** Schéma présente l'or sous l'état atomique, des agrégats et des particules.
- Fig I.15.** Progression de l'hydrolyse des complexes Cl^- en fonction du pH du milieu.

Chapitre II

- Fig II.1.** Mode de synthèse du support catalytique (CeZrO_2) par co-précipitation.
- Fig II.2.** Mode de synthèse du catalyseur par la dépôt-précipitation.
- Fig II.3.** Mode de synthèse du catalyseur par la méthode réduction chimique.
- Fig II.4.** Mode de dépôt des éléments inorganiques.
- Fig II.5.** Schéma du montage expérimental.
- Fig II.6.** La condition du mélange du NC/Catalyseur.

Chapitre III

- Fig III.1.** Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée sur le support et catalyseur.
-

Liste des figures

- Fig III.2.** Distribution des pores sur le support CeZrO_2 et sur catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.3.** Diffractogrammes de diffraction des rayons X du CeZrO_2 et du CeO_2 .
- Fig III.4.** Diffractogrammes de diffraction des rayons X du CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.5.** Diffractogrammes du CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ après stabilisation hydrothermal.
- Fig III.6.** Profils de consommation de H_2 sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ en fonction de la température.
- Fig III.7.** Spectre XPS, sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.8.** Analyse XPS du C1s, sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.9.** Analyse de Au4f (XPS), sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.10.** Analyse de O1s (XPS), sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.11.** Analyse de Ce 3d (XPS), sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.12.** Analyse de Zr 3d (XPS), sur (a) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et (b) $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Fig III.13 (A).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ avant stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).
- Fig III.13 (B).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ avant stabilisation..
- Fig III.14 (A).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ après stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).
- Fig III.14 (B).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ après stabilisation.
- Fig III.15 (A).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ après stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).
- Fig III.15 (B).** Cliché MET du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ après stabilisation.

Chapitre IV

Partie IV.A

- Fig IV.A.1.** Courbe de conversion du CO (a) sur CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2), (b) sur le support seul (CeZrO_2) en présence et en absence de l'eau.
-

Liste des figures

- Fig IV.A.2.** Courbe d'équilibre de NO_2 , de disparition de NO et de formation de NO_2 en présence de CeZrO_2 .
- Fig IV.A.3.** Courbes de conversion du NO (a) sur le CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2), (b) sur CeZrO_2 en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.A.4.** Emissions de CO et de CO_2 lors de la conversion du C_3H_6 sur le CeZrO_2 .
- Fig IV.A.5.** Courbes de conversion du C_3H_6 (a) sur CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2), (b) sur CeZrO_2 en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.A.6.** Courbes de conversion de l'acétaldéhyde (a) sur CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2), (b) sur CeZrO_2 en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.A.7.** Protocole d'adsorption et désorption de l'acétaldéhyde.
- Fig IV.A.8.** TPD de l'acétaldéhyde sur CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2).
- Fig IV.A.9.** Emissions de CO et CO_2 lors de la conversion de l'acétaldéhyde (a) sans catalyseur (SiO_2), (b) sur CeZrO_2 .
- Fig IV.A.10.** Courbes de conversion du CO , C_3H_6 et du mélange Diesel (MD) sur CeZrO_2 (a) en absence et (b) en présence d'eau.
- Fig IV.A.11.** Courbes de conversion du MD en présence et en absence de l'eau.
- Fig IV.A.12.** Courbes de conversion du NO en NO_2 , seul et dans le mélange MD en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.A.13.** Courbes de conversion du CO , C_3H_6 , CH_3CHO et du mélange MBD sur CeZrO_2 . (a) en absence et (b) en présence d'eau.
- Fig IV.A.14.** Comparaison des émissions de l'oxydation du MBD et l'oxydation de l'acétaldéhyde sur CeZrO_2 , en absence d'eau.
- Fig IV.A.15.** Comparaison des émissions expérimentales et calculées du mélange BioDiesel.
- Fig IV.A.16.** Courbes de conversion du MBD en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.A.17.** Formation de NO_2 seule et dans le MBD, en présence de CeZrO_2 .
- Fig IV.A.18.** Comparaison de l'oxydation du MD et MBD sur CeZrO_2 (a) en absence et (b)
-

Liste des figures

en présence d'eau.

Fig IV.A.19. Courbes de conversion du MBD sur le CeZrO_2 et Na/CeZrO_2 (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.A.20. Emissions de CO et CO_2 du MBD sur CeZrO_2 et Na/CeZrO_2 , en absence d'eau.

Fig IV.A.21. Courbes de conversion du MBD sur le CeZrO_2 et P/CeZrO_2 . (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.A.22. Emissions de CO et CO_2 lors de l'oxydation du MBD sur P/CeZrO_2 .

Fig IV.A.23. Histogramme des concentrations de CO et CO_2 obtenues sur CeZrO_2 et P/CeZrO_2 à 580°C (T_{max} de formation de CO).

Partie IV.B

Fig IV.B.1. Oxydation du CO sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ avant THT.

Fig IV.B.2. Comparaison des vitesses spécifiques d'oxydation du CO sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

Fig IV.B.3. Réactions cycliques d'oxydation du CO sur (a) **$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$** et (b) **$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$** avant traitement hydrothermal.

Fig IV.B.4. Réactions cycliques d'oxydation du CO sur (a) **$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$** et (b) **$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$** après traitement hydrothermal.

Fig IV.B.5. Courbes de conversion du NO sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-R}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.B.6. Courbes de conversion du C_3H_6 sur CeZrO_2 et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.B.7. Variation des vitesses spécifiques de conversion du C_3H_6 sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.B.8. Courbes de conversion du CH_3CHO sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence, (b) en présence et en absence d'eau.

Liste des figures

- Fig IV.B.9.** Superposition des courbes TPO et TPD du CH_3CHO sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et CeZrO_2 .
- Fig IV.B.10.** Emissions de CO et CO_2 durant l'oxydation du MD sur le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, en absence d'eau.
- Fig IV.B.11.** Courbes de conversion du MD sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence, (b) en absence et en présence d'eau.
- Fig IV.B.12.** Courbes de conversion du NO dans le mélange gazeux sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.B.13.** Comparaison des émissions CO_x expérimentales et calculées du sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$.
- Fig IV.B.14.** Variations des vitesses spécifiques de d'oxydation du mélange MD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.
- Fig IV.B.15.** Comparaison des émissions de CO et CO_2 des mélanges MD et MBD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ en présence d'eau.
- Fig IV.B.16.** Courbes de conversion du MBD sur (a) CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence d'eau et (b) sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence d'eau.
- Fig IV.B.17.** Comparaison des conversions du MD et MBD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.
- Fig IV.B.18.** Comparaison des émissions expérimentales et calculées de l'oxydation du MBD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ en présence d'eau.
- Fig IV.B.19.** Variations des vitesses spécifiques d'oxydation du mélange MBD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.
- Fig IV.B.20.** Courbes de conversion du MBD sur les catalyseurs et le support avant et après contamination au Na, (a) en absence et (b) en présence d'eau.
-

Liste des figures

Fig IV.B.21. Comparaison des émissions de CO lors l'oxydation du MBD sur

Na/CeZrO₂, Na/Au/CeZrO₂-DP et Na/Au/CeZrO₂-RC.

Fig IV.B.22. Courbes de conversion du MBD sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC

en présence du P (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Fig IV.B.23. Emissions de CO_x et NO_x et taux de conversion en CO_x de l'oxydation du

MBD sur P/Au/CeZrO₂-DP.

Fig IV.B.24. Histogramme des concentrations de CO et CO₂ obtenues sur le support CeZrO₂,

Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC avant et après contamination au P.

Chapitre V

Fig V.1. Oxydation du NC sous O₂ : Évolution de la conversion du NC en fonction de la température sans présence de catalyseur et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Fig V.2. Variation de la concentration de CO₂ en ppm (a) et de la concentration de CO (b) en ppm en fonction de la température.

Fig V.3. Variation de la vitesse spécifique d'oxydation du NC en fonction de la température sous O₂ sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP, Au/CeZrO₂-RC et sans catalyseur.

Fig V.4. Évolution de la conversion du NC en fonction de la température sans présence de catalyseur, et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC sous 10% O₂ + 5% H₂O et sous 10% O₂.

Fig V.5. Évolution de la concentration de CO₂ (a) et CO (b) en fonction de la température sans présence de catalyseur et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC sous 10% O₂ + 5% H₂O.

Fig V.6. Courbes de la vitesse spécifique d'oxydation du NC sous O₂ sans présence de catalyseur et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, en présence et en absence d'eau.

Fig V.7. Oxydation du NC en fonction de la température sous O₂. Variation de la vitesse spécifique normalisée en $\mu\text{mol/s.gAu}$ en fonction de la température en absence et en

Liste des figures

présence d'eau.

Fig V.8. Oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$: Evolution de la conversion en fonction de la température sur $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$, CeZrO_2 et sans catalyseur.

Fig V.9. Emissions de CO_2 (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en fonction de la température.

Fig V.10. Courbes de la vitesse spécifique d'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ sur CeZrO_2 , $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$.

Fig V.11. Oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$: Evolution de la conversion en fonction de la température sur CeZrO_2 , $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence de l'eau.

Fig V.12. Emissions de CO_2 (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en présence d'eau en fonction de la température.

Fig V.13. Vitesse d'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ sur CeZrO_2 , $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence de l'eau.

Fig V.14. Oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en présence d'eau : formation du NO_2 .

Fig V.15. Vitesse spécifique normalisée en $\mu\text{mol}/\text{s.gAu}$ en fonction de la température en absence et en présence d'eau.

Fig V.16. Evolution de la conversion du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ sans présence du catalyseur, sur CeZrO_2 , $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$.

Fig V.17. Emissions de CO_2 (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ en fonction de la température.

Fig V.18. Vitesse spécifique d'oxydation du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$.

Fig V.19. Courbes de conversions superposés (a) et de vitesse spécifique (b).

Fig V.20. Courbes de concentration de CO_2 superposés en présence et en absence d'eau.

Fig V.21. Oxydation du NC en fonction de la température sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$. Variation de la vitesse spécifique normalisé en ($\mu\text{mol}/\text{s.gAu}$) en présence et en absence de l'eau.

Fig V.22. Évaluation des T_{10} et T_{50} sur les catalyseurs sous différents mélanges oxydants.

Fig V.23. Courbes de conversion des catalyseurs avant et après imprégnation du sodium sous

Liste des figures

NO_x+O_2 (a) et O_2 (b).

Fig V.24. Evolution de T_{10} et T_{50} sur les catalyseurs, sous O_2 et sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$: effet de la présence du sodium.

Fig V.25. Oxydation du NC sous (a) O_2 et (b) NO_x+O_2 : Evolution de la conversion du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du phosphore.

Fig V.26. Evolution de T_{10} et T_{50} sur les catalyseurs, sous O_2 et sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$: effet de la présence du phosphore.

Fig V.27. Oxydation du NC sous O_2 (a) et NO_x+O_2 (b) en présence d'eau : Evolution de la conversion du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du sodium.

Fig V.28. Histogrammes (T_{10} et T_{50}) d'oxydation du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du sodium (Na) sous O_2 et NO_x+O_2 .

Fig V.29. Evolution de la conversion : effet de présence du phosphore.

Fig V.30. Histogrammes (T_{10} et T_{50}) d'oxydation du NO sur les catalyseurs avant et après imprégnation du phosphore (P) sous O_2 et NO_x+O_2 .

Fig V.31. Évaluation des T_{10} et T_{50} sur les catalyseurs sous différents mélanges oxydants.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Normes Euro d'émissions de polluants pour les véhicules lourds.

Tableau I.2. La comparaison des trois catégories répertoriant les méthodes de synthèse de nanoparticule d'or.

Tableau I.3. Effet de la synthèse sur la morphologie et la taille des nanoparticules d'or.

Tableau I.4. Les différentes structures de nanomatériaux d'or selon la méthode synthèse.

Chapitre II

Tableau II.1. Les différents types de mélanges gazeux utilisé dans l'étude.

Tableau II.2. Composition élémentaire massique du noir de carbone (Vulcan 6).

Tableau II.3. Les différents mélanges gazeux utilisé dans l'oxydation du NC.

Chapitre III

Tableaux III.1. Résultats d'AAS.

Tableaux III.2. Surface spécifique, diamètre de pores et volume poreux.

Tableaux III.3. Surface spécifique, diamètre de pores et volume poreux

Tableaux III.4. Composition de surface exprimée en pourcentage atomique sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Tableau III.5. Analyse Au4f (XPS) sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Tableau III.6. Analyse de O1s (XPS) dans les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Tableau III.7. Tailles des particules sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Chapitre IV

Partie IV.A

Tableau IV.A.1. Quantité de CO_x émise dans la phase de désorption de l'acétaldéhyde.

Tableau IV.A.2. Composition des mélanges réactionnels étudiés.

Tableau IV.A.3. Emissions de CO et CO₂ sur le support CeZrO₂ et Na/CeZrO₂ à T_{max} de CO.

Partie IV.B

Tableau IV.B.1. Quantités de CO_x émises lors de la phase de désorption de l'acétaldéhyde.

Chapitre V

- Tableau V.1.** Résultats de l'oxydation du noir de carbone sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, comparée à l'oxydation du NC sans présence du catalyseur.
- Tableau V.2.** Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous O_2 comparée à l'oxydation du NC en présence d' H_2O .
- Tableau V.3.** Vitesse spécifique normalisée d'oxydation du NC sur catalyseurs à base d'or : effet de la méthode de préparation.
- Tableau V.4.** Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous $\text{NO}+\text{O}_2$ comparée à l'oxydation du NC sous O_2 .
- Tableau V.5.** Résultats d'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence de l'eau.
- Tableau V.6.** Oxydation du NC en fonction de la température sous $\text{NO}+\text{O}_2$. Variation de la vitesse spécifique normalisée en $\mu\text{mol/s.gAu}$ en fonction de la température.
- Tableau V.7.** Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ comparée à l'oxydation du NC sous O_2 .
- Tableau V.8.** Résultats d'oxydation du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence de l'eau.
- Tableau V.9.** Oxydation de suies sous le mélange : $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ en absence et en présence d'eau.
- Tableau V.10.** Récapitulatif des résultats d'oxydation du NC sous les trois mélanges gazeux sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
- Tableau V.11.** Effet du mélange en présence de H_2O .
- Tableau V.12.** Oxydation du NC sous O_2 , sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, avant et après imprégnation par Na et P.
- Tableau V.13.** Oxydation du NC sous $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ dopés par les éléments inorganiques (Na et P).
- Tableau V.14.** Récapitulatif des résultats d'oxydation du NC sous les deux mélanges gazeux sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.
-

Résumé

Ces travaux de thèse portent principalement sur l'impact de la présence de nanoparticules d'or supportées sur CeZrO_2 pour le traitement des échappements Diesel et Biodiesel. Deux méthodes de synthèse sont testées pour le dépôt de l'or : le dépôt-précipitation (DP) et la réduction chimique (RC).

Les catalyseurs synthétisés CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ sont testés pour l'oxydation des gaz (CO , NO , C_3H_6 , CH_3CHO) pris séparément ou en mélange et pour l'oxydation de suies sous différentes atmosphères oxydantes (O_2 , $\text{NO}+\text{O}_2$, $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$). L'effet de la contamination des catalyseurs par les éléments inorganiques (Na et P) est également abordé.

Les résultats de caractérisation confirment la formation de nanoparticules d'or. La déconvolution des spectres XPS indique la formation des espèces Au^0 et Au^{3+} à la surface de $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, tandis que l'or est uniquement sous forme métallique (Au^0) à la surface de $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Ce dernier est globalement plus homogène par rapport au $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, les particules sont de tailles plus petites et sont mieux dispersées sur la surface du support CeZrO_2 .

L'oxydation des gaz se fait plus facilement en présence d'or. L'oxydation du CO et du CH_3CHO est meilleure avec le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$. Pour les autres gaz et mélanges gazeux testés, le $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ est plus intéressant. Ce dernier possède aussi une meilleure stabilité réactionnelle. En ce qui concerne l'oxydation des suies, de bons résultats sont globalement obtenus. Le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ améliore la performance du support CeZrO_2 non seulement en ce qui concerne l'activité mais aussi la sélectivité par rapport à CO_2 , ce qui est un paramètre important dans l'oxydation des gaz d'échappement. Par contre du point de vue de la stabilité, le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ est meilleur. Ce dernier est également plus performant en présence de phosphore à basses températures et la présence du sodium est même bénéfique sur ce catalyseur.

Abstract

This thesis focuses on the impact of the presence of gold nanoparticles supported on CeZrO₂ for the treatment of diesel and biodiesel exhaust. Two synthesis methods are tested for gold deposition: deposition-precipitation (DP) and chemical reduction (RC).

The synthesized catalysts CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP and Au/CeZrO₂-RC are tested for the oxidation of gases (CO, NO, C₃H₆, CH₃CHO), taken separately or in a mixture, and for the oxidation of soot, under different oxidizing atmospheres (O₂, NO+O₂, NO₂+NO+O₂). The effect of contamination of catalysts by inorganic elements (Na and P) is also discussed.

The characterization results confirm the formation of gold nanoparticles. The XPS deconvolution of spectra indicates the formation of Au⁰ and Au³⁺ species on the surface of Au/CeZrO₂-DP, while gold is only in metallic form (Au⁰) on the surface of Au/CeZrO₂-RC. The latter is globally more homogeneous compared to Au/CeZrO₂-DP, the particles are smaller in size and better dispersed on the surface of the CeZrO₂ support.

Gas oxidation is easier in the presence of gold. CO and CH₃CHO are better oxidized on the Au/CeZrO₂-DP catalyst. For the other gases and gas mixtures, the Au/CeZrO₂-RC is more interesting and has a better reaction stability. In terms of soot oxidation, good results are obtained. The Au/CeZrO₂-DP catalyst improves the performance of CeZrO₂ support not only in terms of activity but also in terms of CO₂ selectivity, which is an important parameter in the oxidation of exhaust gases. However, from the stability point of view, the catalyst Au/CeZrO₂-RC is better. The latter is also more efficient in the presence of phosphorus at low temperatures and the presence of sodium is even beneficial for this catalyst.

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, la majeure partie des véhicules poids lourds utilisent comme carburant du diesel à l'échelle mondiale. La demande en ce type de carburant ne cessera d'augmenter dans les années à venir, compte tenu de son lien direct avec la croissance économique [1]. Or, avec l'exploitation de plus en plus difficile de la source pétrolière du diesel et l'augmentation de la pollution atmosphérique, liée pour une grande part à l'augmentation du trafic routier, il est devenu nécessaire d'envisager des alternatives. L'une des solutions possibles est l'utilisation de carburants de substitution, il s'agit principalement des biocarburants. L'avantage de cette alternative est qu'elle ne nécessite pas de grandes modifications de la motorisation conventionnelle et qu'elle possède une empreinte carbone plus faible que l'utilisation du Diesel fossile du fait de l'origine renouvelable du biocarburant. Cependant, l'impact global de l'utilisation massive du Biodiesel sur l'environnement, et en particulier sur la qualité de l'air, et sur le vieillissement des moteurs et des systèmes de post traitement de l'échappement n'est, à ce jour, pas encore suffisamment déterminé [2,3].

Parallèlement au développement de nouveaux moteurs ou carburants, les normes d'émissions des polluants issus des gaz d'échappement des véhicules thermiques évoluent continuellement vers plus de sévérité. Au 1^{er} janvier 2014 est entrée en vigueur, pour les poids lourds, la norme Euro VI qui vise à réduire les particules fines (PM) de 66% et les rejets d'oxyde d'azote (NOx) de 80% par rapport à la norme Euro V et impose une durabilité des systèmes de post traitement de 7 ans ou 700 000 Km.

Les systèmes de post traitement des échappements des poids lourds sont aujourd'hui constitués d'un catalyseur d'oxydation (DOC), traitant le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC) en CO₂ et H₂O et oxydant NO et NO₂, d'un filtre à particules (FAP) pour le traitement des suies et d'un catalyseur de réduction sélectives (SCR) qui traite les NOx par l'urée. Une ligne d'échappement Euro VI est donc une technologie complexe et coûteuse.

Bien que la combustion du Biodiesel soit globalement comparable à celle d'un carburant gazole traditionnel [4-6], sa composition chimique est différente et de ce fait la composition des produits issus de sa combustion également. Le Biodiesel est en effet, composé d'esters méthyliques d'huiles végétales, molécules qui sont des composés organiques oxygénés, et présente également des traces d'éléments inorganiques (Ca, Na, K, P...etc.) provenant de sa

source ou des étapes de sa fabrication. La composition spécifique du Biodiesel par rapport à un diesel fossile pose ainsi la question de savoir si la combustion des esters et/ou la présence d'impuretés inorganiques peut conduire à terme à l'empoisonnement des différents systèmes de dépollution de la ligne d'échappement des véhicules [7]. L'intérêt porté à cette question tend à s'accroître avec la volonté de développer à l'avenir une utilisation du Biodiesel à l'état pur (100%) alors qu'aujourd'hui, le Biodiesel est le plus souvent mélangé en proportions variables à du carburant fossile (noté alors BX avec X la part de Biodiesel en pourcent).

Quelques études ont été initiées à ce jour pour déterminer l'impact de la présence de composés inorganiques sur les systèmes de post-traitement. Il a ainsi été montré que les métaux alcalins (Na, K) présents dans le biodiesel, empoisonnent sélectivement certains sites du catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) constituant le premier bloc de la chaîne de post traitement des gaz d'échappement [8]. Or, ce catalyseur a pour but de favoriser l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone par l'oxygène, pour donner CO₂ mais est également impliqué dans l'oxydation de NO en NO₂, molécule qui intervient par la suite à la fois dans la régénération passive du FAP et dans la réaction du SCR (deuxième et troisième bloc de la ligne de dépollution). L'impact de la présence des composés organiques oxygénés sur ces systèmes n'a quant à lui pas été étudié à notre connaissance. Concernant les émissions particulaires, il a été montré que l'utilisation de Biodiesel peut conduire à un abaissement de la température de combustion des suies et à une augmentation de la fraction organique dans la matière particulaire [9].

La littérature souligne l'usage répandu de l'oxyde mixte de cérium et de zirconium CeZrO₂ pour la purification des gaz d'échappement Diesel en raison de ses capacités à stocker et libérer de l'oxygène et à sa grande résistance thermique [10-13]. La phase active des catalyseurs actuellement utilisés est généralement composée de Pt et Pd pour le DOC et le FAP. Ces catalyseurs, bien que globalement très efficaces, présentent l'inconvénient d'être peu actifs à basse température c'est-à-dire lors du démarrage des véhicules. D'autre part, il a été montré que la présence d'or dans les catalyseurs permet une oxydation plus efficace à basse température des polluants tels que le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COV). Ce phénomène est lié à la génération accrue d'espèces d'oxygène actives en présence d'or. La performance de ces catalyseurs dépend de divers facteurs, tels que la taille des particules d'or, la nature du support, l'état d'oxydation de l'élément d'or, la méthode de préparation et les conditions de prétraitement [14-16].

Le présent projet se propose donc d'aborder la problématique de la désactivation de la chaîne de dépollution en étudiant l'impact d'une utilisation massive de Biodiesel sur les blocs catalytiques DOC et FAP de la ligne de dépollution. Une attention particulière sera portée à l'oxydation de l'acétaldéhyde qui rentre dans la composition des échappements Biodiesel.

En adoptant une approche plutôt fondamentale, ce projet se propose de travailler sur de nouvelles formulations de catalyseurs à base d'or, supportées sur l'oxyde mixte de cérium et de zirconium en utilisant deux méthodes de synthèse distinctes (le dépôt-précipitation et la réduction chimique) dans l'objectif de voir l'impact du mode de synthèse des particules d'or sur la réactivité des catalyseurs dans le traitement des échappements.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier chapitre bibliographique fait le point sur les différents systèmes constituant la chaîne de dépollution des échappements, les principales réactions qui ont lieu et les différentes méthodes de synthèse de catalyseurs à base d'or. Le chapitre II est consacré à la description des méthodes de synthèse, des techniques de caractérisation des catalyseurs, du banc expérimental et des conditions opératoires. Le chapitre III présente les résultats des caractérisations physicochimiques (DRX, XPS, TPR, ...) des catalyseurs synthétisés. Le chapitre IV étudie les résultats des réactions d'oxydation des gaz, premièrement sur le support CeZrO_2 seul ensuite en présence des catalyseurs d'or supporté sur CeZrO_2 . Les expériences ont été réalisées en présence et en absence de vapeur d'eau dans les mélanges réactionnels, sur les catalyseurs frais et après contamination au Sodium et au Phosphore. Le chapitre V présente les résultats de l'oxydation des suies sur le support ainsi que les deux catalyseurs d'or supporté sur CeZrO_2 sous différents mélanges oxydants (O_2 , $\text{NO}+\text{O}_2$, $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$) en présence et en absence de vapeur d'eau, en présence de catalyseurs frais et également les catalyseurs contaminés au Na et au P.

Références

- [1] Julie Schobing. Etude expérimentale et modélisation de l'impact des biocarburants sur le fonctionnement des filtres à particules. Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2018.Français. NNT : 2018MULH1439.
- [2] L.G. Anderson, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 47, pp. 162-172, 2015.
- [3] J. Xue, T.E. grift, A.C. Hansen, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.15, pp. 1098-1116, 2011.
- [4] J.P. Szybist, J. Song, M.Alam, A.L Boehman, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, p.679, 2007.
- [5] M.S.Graboski, R.L McCornick, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 24, p. 125, 1999.
- [6] J.P. Szybist, A.L.Boehman, D.C. Haworth, H. Koga, *Combustion and Flame*, vol. 149, p.112, 2007.
- [7] D.W. Brookshear, K. Nguyen, T .J. Toops, B.G. Bunting, W. F. Rohr, J. Howe, *Catalysis Today.*, vol.184, pp.205-218, 2012.
- [8] F. Can, A. Travert, V. Ruaux, P.J. Gilson, F.maugé, R. Hu, R.F. Wormsbcher, *Journal of Catalysis*, vol. 249, p .79, 2007.
- [9] M.Tatur, H. Nanjundaswamy, D. Tomazic, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, vol. 2, pp. 88-103, 2009.
- [10] M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S. A. C. Carabineiro, and M. Konsolakis, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 10, pp. 6160-6169, 2017.
- [11] E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-Lope and E. Rodriguez-Castellon, *Applied Catalysis B : Environmental.*, vol. 129, pp. 556–565, 2013. [12] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, and G. Lu, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 897- 907, 2016.
- [13] J.Ouyang, Z. Zhao, H. Yang, J. He, Steven L. Suib., *Journal of Hazardous Materials*. vol. 366, pp. 54-64, 2018.
- [14] P.Saikia, M. Abu taleb, B. Malakar and A. Bordoloi. *Indian Journal of Materials science*, vol. 2015, pp 10, 2015
- [16] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, C. Xu, J. Gao, H. He and X. wang *Energy Environmental Science*, vol. 4, pp. 2959-2970, 2011.

Chapitre I

Etude bibliographique

Table des matières

I.1. Généralités sur les carburants Diesel et BioDiesel et leurs émissions	8
I.1.1. Le carburant Diesel.....	8
I.1.2. Le Biodiesel	9
I.1.3. Les émissions d'un échappement Diesel.....	9
I.1.3.1. Les oxydes de carbones (CO _x).....	10
I.1.3.2. Hydrocarbures (HC).....	11
I.1.3.3. Les oxydes d'azote (NO _x)	11
I.1.3.4. Les Suies	12
I.1.4. Les composés non réglementés	14
I.1.4.1. Vapeur d'eau (H ₂ O).....	14
I.1.4.2. Les composés oxygénés	15
I.1.4.3. Les composés polyaromatiques/nitro polyaromatiques (PAH/nPAH)	15
I.2. Les systèmes de dépollution d'un échappement Diesel	15
I.2.1. Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC)	16
I.2.2. Le Filtre à particules (FAP).....	17
I.2.3. Le système de réduction catalytique sélective des NO _x (SCR)	19
I.3. Oxydes et oxydes mixtes de cérium et de zirconium	21
I.3.1. Méthodes de synthèse	21
I.3.1.1. La co-précipitation	22
I.3.1.2. La méthode hydrothermale.....	22
I.3.1.3. La méthode Sol-Gel	23
I.3.2. Effet de la méthode de synthèse sur l'activité oxydante des supports.....	24
CeO ₂ et CeZrO ₂	24
I.3.3. Mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydation sur oxydes simples et oxydes mixtes de cérium et de zirconium.....	25

I.3.3.1. Oxydation du CO	25
I.3.3.2. Oxydation des HC.....	27
I.3.3.3. Oxydation des NO	27
I.1.3.4. Oxydation des composés oxygénés	28
I.3.3.5. Oxydation des suies	29
I.3.3.5.1. Oxydation des suies par O ₂	29
I.3.3.5.2. Oxydation des suies par NO ₂ et O ₂ simultanément.....	30
I.3.3.5.3. Oxydation des suies sous NO _x	31
I.4. L'or en vedette dans la catalyse.....	32
I.4.1. Les nanoparticules d'or (NPsAu).....	32
I.4.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'or.....	32
I.4.2.1. Méthodes physiques.....	33
I.4.2.2. Méthodes chimiques	34
I.4.2.2.1. Dépôt-précipitation	34
I.4.2.2.2. Méthode de Turkevich-Frens.....	35
I.4.2.2.3. Méthode de Brust et Schriffin.....	35
I.4.2.3. Méthodes biologiques	35
I.4.3. Structure et réactivité catalytique des nanoparticules d'or	36
I.4.3.1. Effet de méthode de synthèse	36
I.4.3.2. Effet du lavage	40
I.4.3.3. Effet de la température de calcination et les conditions opératoires.....	41
I.4.3.4. Effet du support	42
I.5. Effet des émissions Biodiesel sur la réactivité.....	42
I.5.1. Effet des éléments inorganiques.....	42
I.5.1.1. Impact sur la cinétique d'oxydation des suies.....	42
I.5.1.2. Impact sur l'activité des catalyseurs d'oxydation.....	43

I.5.2. Effet des composés oxygénés.....45

 I.5.2.1. Effet sur la formation et l'oxydation des suies45

 I.5.2.2. Effet sur l'oxydation d'autres polluants45

I.6. Orientations de notre recherche46

I.7. Références.....47

Ce chapitre présente dans une première partie les distinctions existantes entre un carburant Diesel et Biodiesel ainsi que leurs répercussions sur l'environnement, en examinant particulièrement la composition des effluents générés à l'issue de leur combustion. Une présentation de la chaîne de dépollution des véhicules à moteur Diesel, comprenant le DOC, le FAP et le SCR, suivra. Dans la seconde partie, nous aborderons les propriétés des catalyseurs à base de cérium-zircone (CeZrO_2) couramment étudiés pour les processus d'élimination des composés réglementés générés par un moteur Diesel, à savoir CO, NO_x, hydrocarbures et suies. Nous aborderons en particulier l'influence de la méthode de synthèse des catalyseurs sur leur performances catalytiques. Ce chapitre se terminera par une présentation des travaux réalisés sur des catalyseurs à base d'or déposé sur le support CeZrO_2 .

I.A Généralités sur les échappements.

I.1. Généralités sur les carburants Diesel et Biodiesel et leurs émissions

I.1.1. Le carburant Diesel

Le carburant Diesel, également désigné sous les termes de gazole ou gasoil, représente un mélange complexe d'origine fossile, obtenu par distillation fractionnée du pétrole brut dans une plage de température allant de 200°C à 350°C. Il se compose approximativement de 64% d'hydrocarbures aliphatiques, avec un nombre de carbone principalement compris entre C9 et C20, environ 35% d'hydrocarbures aromatiques incluant des composés tels que le benzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, et entre 1% et 2% d'hydrocarbure oléfiniques [1-4]. Le carburant Diesel contient une faible proportion de soufre, dépendant de la source de pétrole brut et du processus de purification. Son pouvoir calorifique est d'environ 43 MJ/kg et la densité varie entre 0,82 et 0,86 kg/L. En raison des émissions générées lors de sa combustion, notamment les particules de suies, le CO, les hydrocarbures imbrulés et les oxydes d'azote (NO_x), ce carburant est communément qualifié de carburant polluant [5].

Différentes stratégies ont été proposées afin de diminuer la consommation globale de combustibles fossiles par les moteurs Diesel ainsi que les émissions de certains gaz et particules générées lors de la combustion du fait des impacts qu'elles provoquent sur l'environnement et/ou la santé. Ces mesurent peuvent être résumés comme suit :

- la désulfuration et la dés-aromatization du carburant Diesel [6].
- la mise en œuvre de systèmes de dépollution (filtre à particules (FAP), le catalyseur d'oxydation diesel (DOC) et le catalyseur sélectif pour la réduction des NO_x (SCR)) qui servent à limiter les différents polluants issus de l'échappement Diesel, et ainsi permettent de respecter les normes euro actuellement en vigueur (Euro 6) [7].
- L'utilisation de BioDiesel à 100% (B100) ou incorporé avec des pourcentages spécifiques tel que 7% (B7) ou 10% (B10) dans le Diesel fossile [8-10].

I.1.2. Le Biodiesel

Le Biodiesel est l'un des carburants alternatifs les plus prometteurs pour les moteurs Diesel du fait qu'il est produit à partir de composants renouvelables, qu'il contient des composés organiques oxygénés et est exempt de soufre. En effet, le Biodiesel est produit à partir d'huile végétales, de graisses animales ou d'huiles de cuisson usagées via un processus nommé transestérification. Pour optimiser ce processus et obtenir un Biodiesel avec un rendement élevé, l'utilisation d'un catalyseur, en phase homogène, est nécessaire. Les catalyseurs alcalins, comme NaOH et KOH, et acides comme H₂SO₄, HCl et H₃PO₄, sont largement employés en raison de leur haute activité catalytique, de leur disponibilité et de leur coût relativement bas. Cependant, ces catalyseurs introduisent des impuretés inorganiques, telles que les métaux alcalins et alcalino-terreux comme (Na, K et Ca) et le phosphore (P), susceptibles de s'accumuler dans les suies et/ou au niveau des systèmes de post-traitement des émissions des échappements (DOC, FAP et SCR) impactant ainsi leur efficacité [11-16].

I.1.3. Les émissions d'un échappement Diesel

Les émissions d'un échappement Diesel ont un impact significatif sur l'atmosphère du fait qu'ils contribuent, entre autre, à la pollution de l'air, au smog et au réchauffement climatique [17]. De même, la composition du carburant Diesel ou Biodiesel a un impact sur l'efficacité du moteur ainsi que sur la nature et la quantité des émissions générées par sa combustion [18].

Les émissions issues des moteurs Diesel se composent principalement d'oxygène, de diazote, d'eau (H₂O) et de dioxyde de carbone (CO₂). Les émissions polluantes réglementées par les normes Euro, représentent environ 1% de l'échappement et sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azotes (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules solides (PM) (**Tableau I.1**). Ces dernières sont essentiellement constituées de carbone et d'hydrogène. Un échappement Diesel comprend également des composés nocifs pour

l'environnement ou la santé qui ne sont pas réglementés par les normes Euro, tels que les composés organiques oxygénés (les aldéhydes et les cétones), les composés aromatiques et poly aromatiques (PAH), dont leur concentration est d'autant plus élevée lorsque la concentration en Biodiesel incorporé dans le carburant est importante [19-22].

Tableau I.1. Normes Euro d'émissions de polluants pour les véhicules lourds [23].

Normes	Texte de référence	Date d'application	NO _x (g/KWh)	CO (g/KWh)	HC (g/KWh)	PM (g/KWh)
Euro 0	88/77	01-10-1990	14,4	11,2	2,4	-
Euro I	91/542 (A)	01-10-1993	9	4,9	1,23	0,36
Euro II	91/542 (B)	01/10-1996	7	4	1,1	0,15
Euro III	1999/96	01-10-2001	5	2,1	0,66	0,13
Euro IV	1999/96	01-10-2006	3,5	1,5	0,46	0,02
Euro V	1999/96	01-10-2009	2	1,5	0,46	0,02
Euro VI	Règlement (CE) n° 95/2009	31-12-2013	0,4	1,5	0,13	0,01

1.1.3.1. Les oxydes de carbones (CO_x)

Le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂) sont abrégés en CO_x [24]. Le CO est un gaz toxique, incolore et inodore résultant de la combustion incomplète du carburant Diesel ou Biodiesel. Cette molécule possède trois structures de résonance ($\text{CO}^{(-)} \equiv \text{CO}^{(+)} \leftrightarrow \text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{CO}^{(+)} \equiv \text{CO}^{(-)}$) qui expliquent ses propriétés exceptionnelles d'adsorption et sa réactivité sur les surfaces des catalyseurs. En raison de sa forte affinité avec l'hémoglobine, elle représente un danger toxique majeur pour les humains et les animaux [25, 26].

Les émissions de CO₂ ne sont pas réglementées en tant que telles par les normes Euro. Cependant, il a été signalé par K. Guizouarn. [9], que l'incorporation de Biodiesel a un effet sur ces émissions. En effet, une concentration plus élevée de Biodiesel entraîne une réduction de la concentration des émissions de CO et augmente celles de CO₂ [27].

I.1.3.2. Hydrocarbures (HC)

Les émissions d'hydrocarbures (HC), comme les alcanes et les alcènes résultent de la combustion incomplète du carburant. Leur quantité et nature varient selon le type de carburant utilisé. Au-delà de leur effet sur la santé (certains hydrocarbures irritent les organes sensoriels tandis que d'autres sont cancérigènes), en présence de la lumière solaire et de NO_x dans l'atmosphère, les HC réagissent pour produire le smog [6, 28]. Les émissions d'HC imbrûlés présentent dans l'échappement en sortie du moteur sont de l'ordre de 50 à 400ppm [29].

Selon la littérature, l'intégration de Biodiesel dans le carburant Diesel est reconnue pour ses bénéfices en matière de réduction des émissions d'hydrocarbures (HC). En effet, selon une étude de l'EPA, l'utilisation d'un mélange B20 (20% en volume de Biodiesel et 80% en volume de carburant Diesel) permet de réduire les émissions de HC de 20% et de CO de 12%, tandis que l'utilisation de Biodiesel pur à 100% (B100) entraîne une diminution significative de 68% des émissions de HC et 48% de celles de CO [27, 30], comme illustré dans **la figure I.1.**

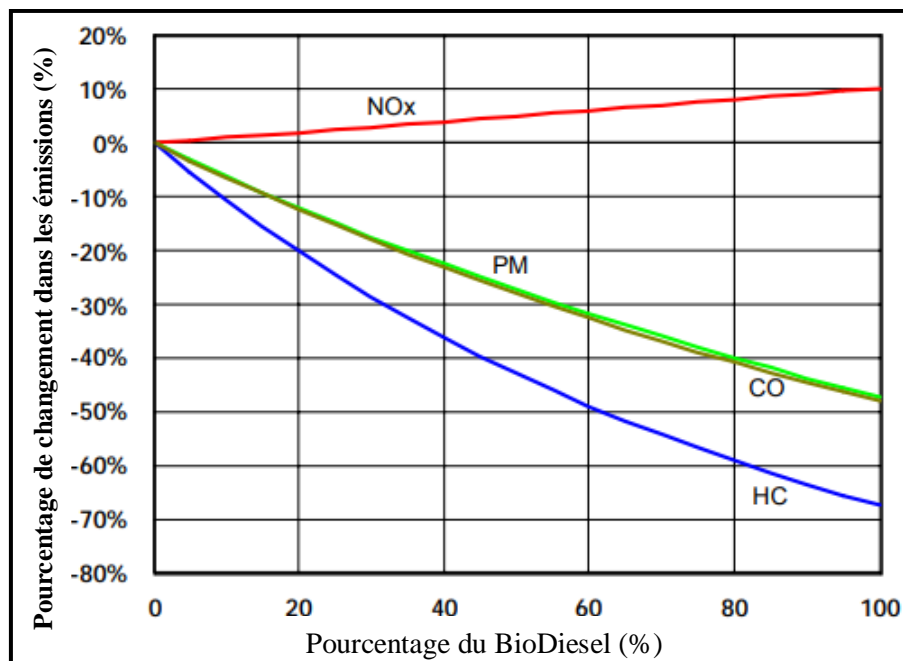


Fig I.1. Impact du pourcentage de Biodiesel sur les émissions issues d'un véhicule lourd [27].

I.1.3.3. Les oxydes d'azote (NO_x)

Les hautes températures atteintes lors de la combustion dans les moteurs Diesel entraînent la production d'oxydes d'azote (NO_x) suite à une réaction entre l'oxygène (O₂) et l'azote (N₂) de l'air. Les NO_x regroupent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). NO₂ peut

irriter les poumons et réduire la résistance aux infections respiratoires. Bien que le NO ne soit pas toxique en soi, il contribue à la formation d'ozone. Dans certaines conditions, les NOx sont également des précurseurs de matières particulaires [6, 31, 32].

Plusieurs auteurs ont rapporté une légère augmentation des émissions de NOx lors de l'incorporation de Biodiesel dans le Diesel [27, 33]. Cette augmentation peut être attribuée à la disparité de la température de flamme et de retard à l'allumage induite par une concentration accrue en composés organiques oxygénés [34]. Cependant, d'autres auteurs ont signalé que l'effet positif ou négatif du Biodiesel sur les émissions de NOx dépend de plusieurs paramètres : du type du Biodiesel, du type de moteur utilisé et des conditions opératoires [9, 34-36].

I.1.3.4. Les suies

Les moteurs Diesel génèrent des particules (PM) lors de la combustion du carburant. Ces particules, complexes et variées, se composent pour la majorité d'entre elles principalement d'un noyau carboné. A la surface du noyau carboné, différentes substances organiques ou inorganiques s'adsorbent. Elles sont alors appelées suies. La **figure I.2** est une représentation de la structure d'une particule de suie.

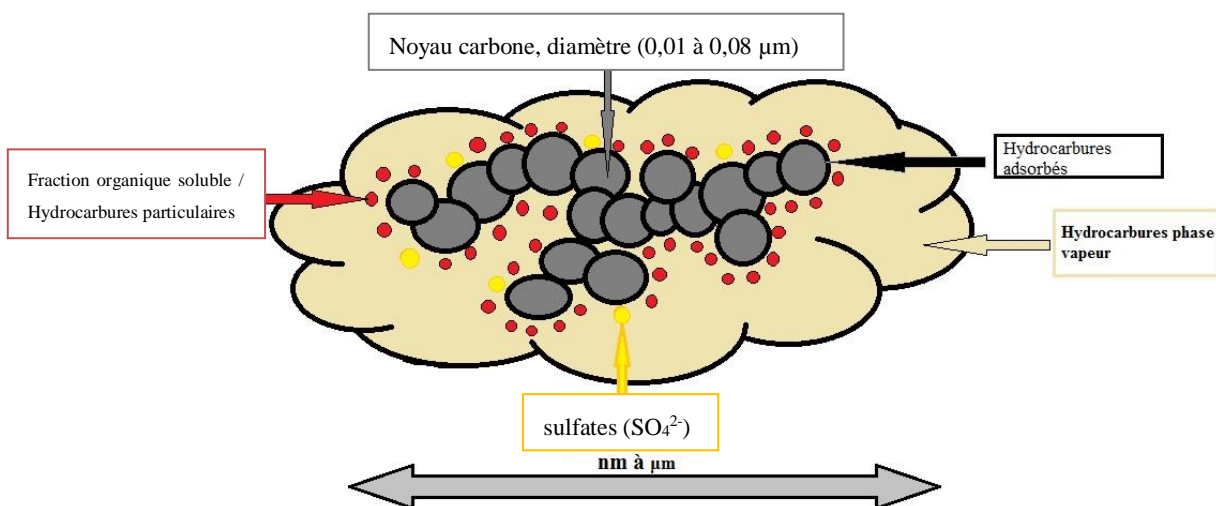


Fig I.2. Structure élémentaire d'une matière particulaire issue de la combustion automobile.

Les particules émises lors de la combustion du Diesel ou Biodiesel ont un impact significatif sur la santé humaine. Elles sont classées comme cancérigènes ou probablement cancérigènes pour l'homme [28, 37-39]. L'incorporation de Biodiesel à des concentrations variables dans le carburant Diesel, que ce soit à 100% ou à des concentrations spécifiques, est également une

stratégie efficace pour atténuer la formation de particules (PM). Ceci s'explique par la teneur en composés organiques oxygénés dans le Biodiesel, facilitant l'oxydation des suies déjà formées [9, 22, 27, 34].

La suie, est un mélange chimiquement hétérogène de composés carbonés constituée d'un assemblage de particules élémentaires. Les particules élémentaires de suie sont des sphères de petit diamètre (quelques nanomètres). Elles ont généralement tendance de se regrouper pour former une structure tridimensionnelle, appelée agrégat de suies [40]. Ces agrégats de suies présentent une grande surface spécifique pouvant atteindre 75-80 m²/g, ce qui leur confère une capacité d'absorption élevée. Ils peuvent se présenter sous différentes morphologies allant d'un bloc compact à une chaîne allongée [40-42]. Le processus détaillé de formation de la suie est encore mal connu même si le processus général est relativement bien établi. Ce processus comprend plusieurs étapes. En premier lieu, de petites entités moléculaires (C₂, C₃...) s'organisent pour former des molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par des réactions d'addition et de recombinaisons. Au travers de phénomènes de nucléation de ces molécules de HAP, des particules de suies sont formées. Cette étape serait favorisée par le taux de composés aromatiques contenus dans le carburant. Les particules issues de la nucléation entrent en collision et adsorbent les particules présentes en phase gazeuse, ce qui conduit à une croissance de surface des particules. Les collisions entre ces particules engendrent un phénomène de coagulation, ceci augmente significativement la taille des particules et diminue le nombre total de particules, sans toutefois changer la masse totale de suie [38, 43-47].

Les particules de suie ont des propriétés optiques et radiatives contribuant de manière significative au réchauffement climatique actuel. Comme énoncé dans la description des étapes conduisant à la formation de la suie, lorsque les particules s'accumulent dans le système d'échappement du moteur, la suie agit comme une éponge, absorbant les hydrocarbures imbrûlés [42].

Une étude comparative entre la suie Diesel et Biodiesel (obtenu à partir d'huile de cuisson usagée) a été menée par J. Hwang et al. [48], en utilisant diverses techniques d'analyse telles que la microscopie électronique à transmission (MET), la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse élémentaire. Les observations au microscope électronique à transmission ont révélé une différence significative dans la morphologie des particules, avec des diamètres mesurés à 23,3 nm pour la suie Diesel et 19,9 nm pour celle issue de la combustion du Biodiesel. Les

résultats de l'analyse élémentaire, présentés dans la **figure I.3**, ont mis en évidence des disparités dans la composition des particules. En effet, la suie Biodiesel présente une teneur en carbone moindre comparée à celle issue de la combustion du Diesel, tandis qu'une concentration accrue en oxygène a été observée dans la suie Biodiesel, en raison de son origine. Ces constats corroborent les données de l'ATG, indiquant une réactivité supérieure de la suie Biodiesel par rapport à celle issue du Diesel. Ces résultats sont en accord avec d'autres articles de la littérature [22, 49]. De plus, la suie issue de la combustion de Biodiesel contient également des composés ioniques tels que Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} [47].

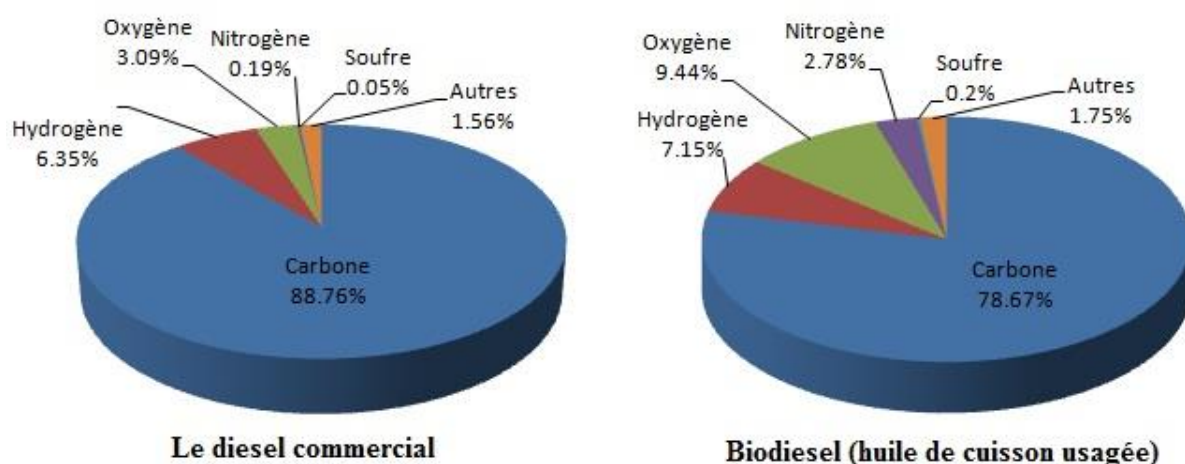


Fig I.3. Analyse élémentaire de la suie issue de la combustion de Diesel ou BioDiesel.

I.1.4. Les composés non réglementés

I.1.4.1. Vapeur d'eau (H_2O)

L'eau, composante présente dans les gaz d'échappement, est issue de l'humidité de l'air ou produite lors de la combustion du carburant [28]. Elle peut atteindre jusqu'à 10% en volume des gaz d'échappement. L'eau intervient en effet dans diverses réactions d'oxydation, tant des composés gazeux que des particules de suie [50]. Dans certains cas, elle agit comme une espèce promoteur favorisant les réactions, comme par exemple dans le processus d'oxydation des suies, ou la réduction des NO_x via la formation d'acide nitrique et d'acide nitreux [51-54]. Cependant, dans d'autres cas, elle peut entraver les réactions en obstruant les pores des catalyseurs ou en réagissant avec certaines espèces pour former des espèces intermédiaires qui s'adsorbent compétitivement sur les sites actifs des catalyseurs, inhibant ainsi certains mécanismes réactionnels [55].

En outre, les recherches menées par Daté et al. [56-58], sur l'effet de l'eau ont révélé que la

présence de cette dernière dans l'échappement modifiait son action. En effet, il a été observé que l'activité catalytique de catalyseurs à base d'or sur oxyde de titane, vis-à-vis de l'oxydation du CO, augmentaient lorsque la teneur en eau était inférieure ou égale à 200 ppm. Il a été déduit que l'introduction d'eau dans le gaz de réaction a un double impact sur la réaction : d'une part, elle améliore l'adsorption de l'oxygène et d'autre part, elle accélère la décomposition des carbonates formés sur la surface du catalyseur durant la réaction. Au contraire, il a été observé qu'un ajout de 6000 ppm d'eau dans l'effluent gazeux entraînerait une baisse de l'activité d'oxydation du CO de ces catalyseurs. L'inhibition du processus de l'oxydation par l'eau peut s'expliquer par le blocage des sites actifs.

I.1.4.2. Les composés oxygénés

Les échappements des moteurs alimentés par du Diesel ou Biodiesel contiennent des composés oxygénés tels que les aldéhydes et des cétones. Du fait de la teneur élevée en oxygène dans le Biodiesel, des composés oxygénés sont plus fortement présents dans l'échappement d'un moteur alimenté en Biodiesel. La qualité de la combustion dans le moteur ainsi que la concentration en Biodiesel introduit influencent ces émissions. Parmi les composés oxygénés le plus abondants on trouve le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine et l'acétone. Ces substances ont des effets néfastes sur l'environnement, conduisant à la formation du smog, et sur la santé humaine en augmentant le risque de cancer, de tumeurs ou provoquant des réactions allergiques lors d'une exposition prolongée [22, 59-63].

I.1.4.3. Les composés polyaromatiques/nitro polyaromatiques (PAH/nPAH)

Les composés polyaromatiques sont définis par la présence de cycles aromatiques. Ils sont naturellement présents dans le carburant Diesel et sont également émis lors de sa combustion. La formation des nitro poly aromatiques n'est pas entièrement élucidée. Ces composés sont toxiques, cancérogènes et mutagènes, et contribuent à la formation de l'ozone troposphérique. L'utilisation de BioDiesel permet cependant de réduire les émissions d'environ 80% de PAH et 90% de nPAH, selon le National BioDiesel Board [22, 59].

I.2. Les systèmes de dépollution d'un échappement Diesel

Afin de se conformer aux réglementations strictes sur les émissions des moteurs Diesel, une chaîne de dépollution de l'échappement est mise en œuvre en sortie moteur, sur les poids lourds. Elle est composée d'un catalyseur d'oxydation Diesel (DOC), d'un filtre à particules

(FAP) et d'un système de réduction catalytique sélective (SCR) comme illustré sur la **figure I.4**.

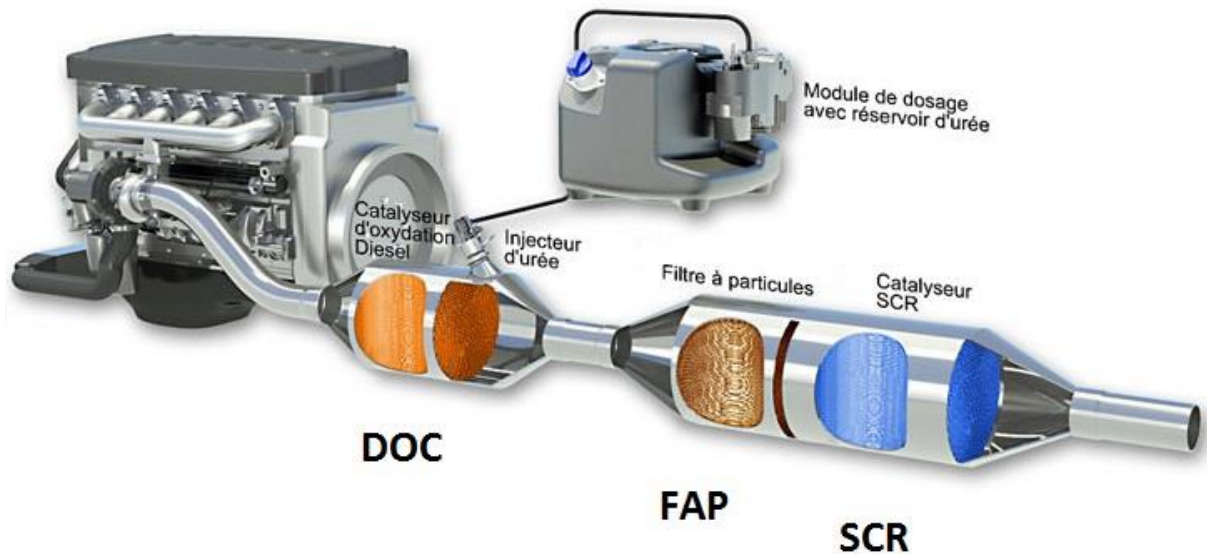
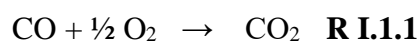


Fig I.4. Dispositifs de dépollution (DOC, FAP et SCR) [64].

I.2.1. Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC)

Le catalyseur d'oxydation Diesel est un dispositif de post-traitement qui se trouve en amont du filtre à particules. Il se compose généralement d'un monolithe cylindrique comportant une multitude de petits canaux parallèles à paroi poreuse en métal ou en céramique adoptant une structure semblable à un nid d'abeilles. Cette conception vise à offrir une grande surface spécifique tout en minimisant les pertes de charge. Une couche d'enduction est déposée à la surface des canaux du monolithe. Cette couche d'enduction est constituée d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde de cérium (CeO_2), d'oxyde de zirconium (ZrO_2) et de composants catalytiques actifs, qui sont des métaux précieux : Pt et Pd. La couche d'enduction facilite la dispersion du catalyseur et ralentit son frittage à hautes températures [65-66].

Le DOC a pour objectif de faciliter l'oxydation des composés CO, HC imbrulés ainsi que la fraction organique soluble (SOF) des suies. Les taux d'efficacité sont supérieurs à 90% pour le CO et les HC. Le DOC permet également l'oxydation d'une partie du NO en NO_2 qui est intéressant dans les procédés suivants du système post-traitement notamment pour le filtre à particules (oxydation des suies). Trois réactions principales se produisent dans les DOC [65, 67, 68] :



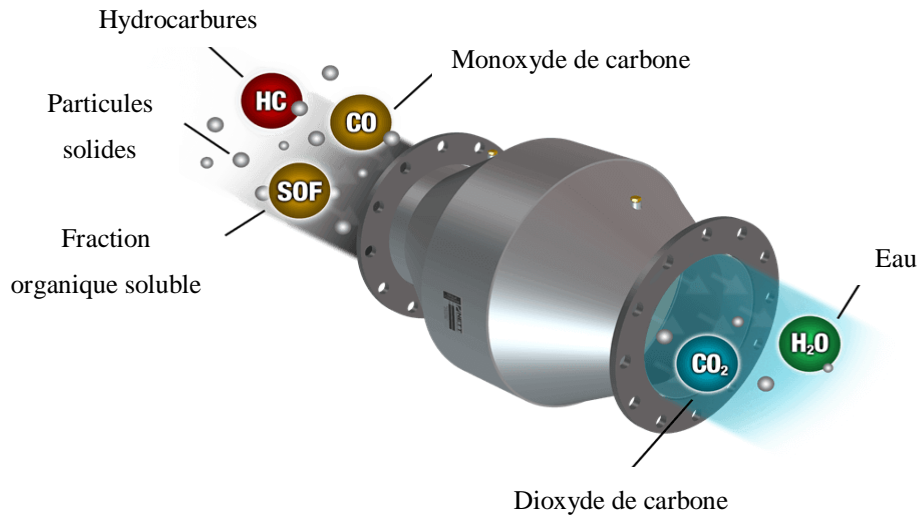
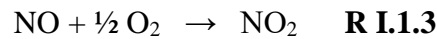
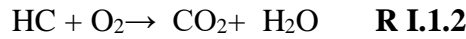


Fig I.5. Schématisation du catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) [68].

I.2.2. Le Filtre à particules (FAP)

Le filtre à particule Diesel (FAP) est un moyen très efficace pour réduire les émissions de particules (PM) dont les suies. Au-delà de piéger les particules, avec un rendement supérieur à 90%, le FAP a pour fonction également de les oxyder. Le FAP est constitué d'un monolithe, doté d'un grand nombre de petits canaux parallèles, constitué généralement en cordiérite ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$). Les catalyseurs commerciaux, enduits sur les parois des canaux, sont constitués de Pt, Pd, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ supporté sur Al_2O_3 . Les canaux constituant le FAP sont alternativement bouchés à chaque extrémité, permettant de capturer les particules de suies tout en permettant le passage de gaz du fait de la porosité de la cordiérite, comme illustré sur la **figure I.6**. À mesure que le filtre se charge en suies, une couche se forme à la surface des parois des canaux, favorisant ainsi une filtration de surface hautement efficace. Toutefois, une saturation excessive peut entraîner le colmatage du filtre, affectant aussi le fonctionnement du moteur et augmentant la consommation de carburant. Afin de surmonter ces effets indésirables, deux méthodes sont principalement mises en œuvre pour permettre la régénération du filtre à particules : régénération active et passive [65, 67-70].

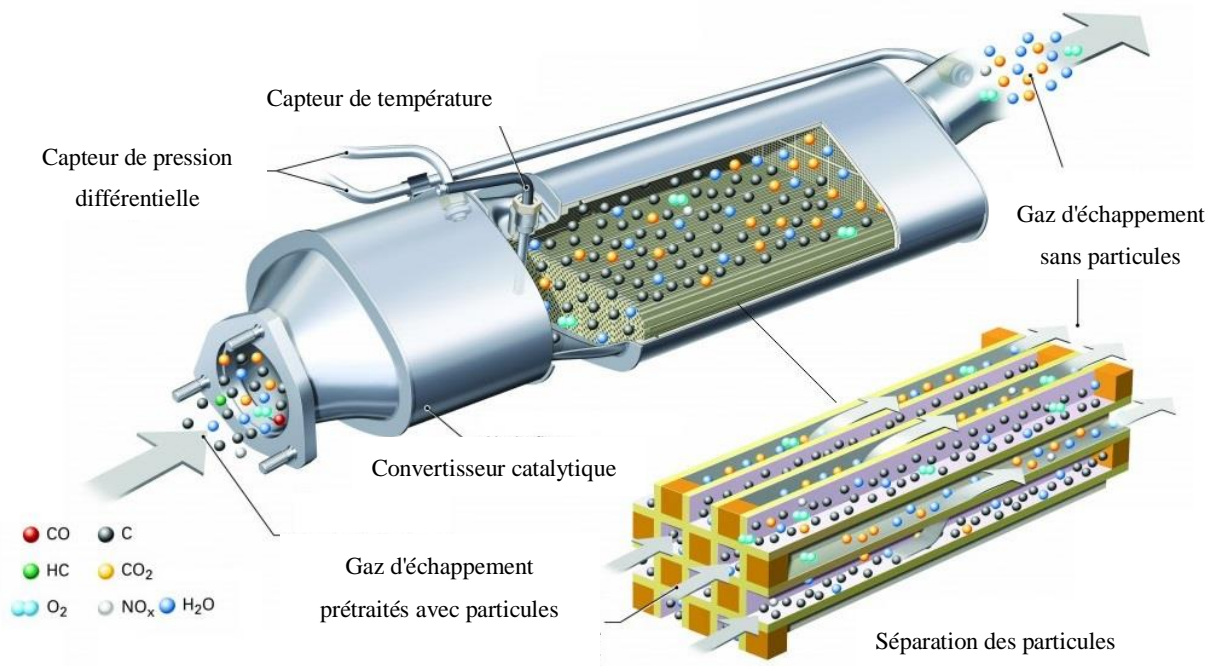


Fig I.6. Schématisation d'un filtre à particule (FAP) [71].

La régénération active fait appel à la réaction d'oxydation des suies par l'oxygène présent dans les gaz d'échappement. Cette oxydation est cinétiquement favorable à des températures supérieures à 550°C. La température moyenne de l'échappement au niveau du FAP étant inférieure à cette température critique, la régénération active du FAP est réalisée de manière périodique par augmentation de la température des gaz d'échappement au travers d'une injection importante d'hydrocarbure en amont du DOC.

La régénération passive s'opère quant à elle de manière continue sous l'action du NO₂ qui est un excellent oxydant des suies à basse température, c'est-à-dire aux températures moyennes correspondant à celles de l'échappement (entre 200 et 450°C) [49, 65].

Une revue présentée par P. Legutko et al. [72], met en évidence que la réactivité de la suie en présence de catalyseurs à base de métaux nobles a été essentiellement étudiée pour trois conditions de mélange. La première, désignée par "Mélange à faible teneur en suie", se caractérise par une proportion de suie très faible par rapport au catalyseur, avec des rapports de masse tels que 1:20, 1:19 et 1:15. La seconde, qui correspond au mélange le plus étudié est celui de la "Moyenne teneur en suie", se caractérise par des rapports massiques typiques de 1:10, 1:9 et 1:8. La troisième catégorie englobe des pourcentages de suie plus élevés par rapport aux autres avec des ratios comme 1:5 (tel que utilisé dans notre étude), 1:4 et 1:1.

Par ailleurs, différents types de contact catalyseur/suie sont généralement étudiés. Le "Contact fort" est généralement privilégié dans les études d'oxydation des suies en laboratoire, en raison de sa reproductibilité élevée. Ce type de contact est souvent réalisé dans un mortier en agate avec une période d'agitation allant de 3 à 30 minutes. Le "Contact faible", qui se rapproche davantage des conditions réelles d'oxydation des suies dans les filtres à particules Diesel (FAP), peut être obtenu en mélangeant délicatement, à la spatule, la suie et le catalyseur. Enfin, le "Contact humide" est utilisé dans le cas d'un catalyseur monolithique pour assurer une bonne fixation de la suie sur le catalyseur. Dans ce cas, la suie doit d'abord être mise en suspension dans une solution organique comme l'alcool avant d'être déposée sur le catalyseur [72].

I.2.3. Le système de réduction catalytique sélective des NO_x (SCR)

La réduction catalytique sélective (SCR) est une technique conventionnelle de traitement des NO_x [31]. En utilisant l'ammoniac (NH₃) comme réducteur, la réduction catalytique sélective (SCR) réduit les NO_x en diazote dans un convertisseur catalytique approprié. L'ammoniac étant lui-même formé par réaction de l'urée (placé dans un réservoir) avec les composés réducteurs présents dans l'échappement sur un système catalytique. Fondamentalement, la réaction SCR se déroule selon les équations de réaction suivantes :



La première réaction (**R I.2.1**) est la réaction principale appelée communément « Standard SCR réaction ». La réaction (**R I.2.2**), appelée « Fast SCR reaction », se déroule lorsque l'échappement contient du NO₂, et devient ainsi importante si le système catalytique SCR est placé en aval du DOC. La réaction (**R I.2.3**) est appelée « Slow NO₂ SCR réaction » apparaît lorsque le rapport NO₂/NO est supérieur à 1 [73].

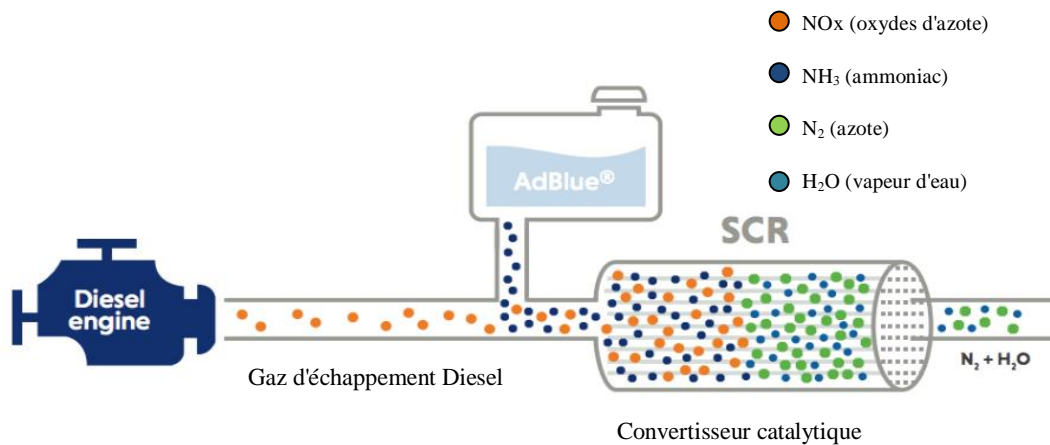


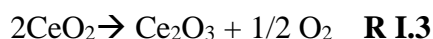
Fig I.7. Système de la réduction catalytique sélective (SCR) [74].

I.B : Généralités sur les catalyseurs d'échappement.

Dans la première partie de ce chapitre, il a été évoqué que les systèmes de traitement des échappements Diesel (DOC, FAP et SCR) impliquent la participation d'un catalyseur supporté sur un matériau poreux, lui-même enduit sur un substrat monolithique, généralement de type cordiérite ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$). Les supports poreux sont majoritairement des composés à base d'alumine car ils présentent un rapport surface sur volume élevé, assurant une bonne dispersion de la phase active et une stabilité thermique. La phase active est en général constituée de nanoparticules de métaux de transition à l'état métallique et/ou oxydé. Ces métaux peuvent facilement donner ou accepter un électron pour créer ou rompre une liaison de surface d'où leur choix. Parmi les métaux de transition, le platine et le palladium sont les plus utilisés car ils présentent les meilleures performances catalytiques en termes de conversion des HC, du CO et de la suie. A cette phase active sont ajoutés des promoteurs pour obtenir des propriétés structurales, faciliter la dispersion des particules métalliques et améliorer les résistances mécaniques et thermiques du catalyseur. Parmi ces promoteurs on trouve essentiellement les lanthanides (La, Ce) et des métaux de transition, comme le zirconium (Zr), utilisés comme agents stabilisants et retardateurs des changements de phase du support. Ils permettent également de limiter la coalescence des métaux [75-77].

Aujourd'hui, les oxydes de cérium, de zirconium et oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ entrent largement dans la composition des catalyseurs de dépollution automobile en tant que support catalytique des métaux nobles. La cérine (CeO_2) est particulièrement utilisée pour ses

propriétés d'oxydoréduction et sa capacité à stocker l'oxygène, qui lui permet de jouer le rôle de tampon de l'oxygène. En effet, les cations de cérium peuvent facilement changer de degré d'oxydation ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$) en fonction des conditions du milieu. Ainsi en condition pauvre la forme CeO_2 sera favorisée alors qu'en condition riche une libération de l'oxygène sera observée conduisant à la formation de l'oxyde Ce_2O_3 selon la réaction suivante :



La présence de l'oxyde de zirconium est reconnue pour augmenter la stabilité thermomécanique du catalyseur. L'ajout du ZrO_2 améliore également la capacité de stockage de l'oxygène de CeO_2 et contribue également à inhiber la formation de CeAlO_3 lors de l'interaction de la cérine avec l'alumine (Al_2O_3) [78-81].

La présence d'un oxyde mixte, tel que représenté sur la **figure I.8** permet d'assurer la proximité du cérium et du zirconium et ainsi de combiner l'action du zirconium sur la capacité de stockage de l'oxygène de CeO_2 et la prévention à la formation de CeAlO_3 [82].

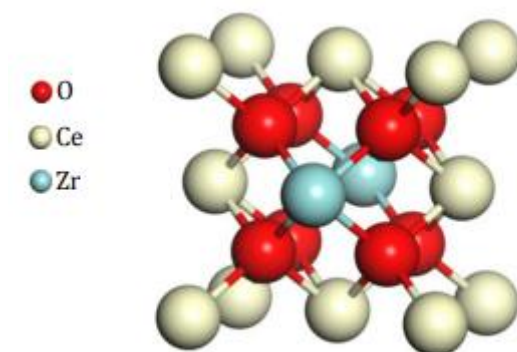


Fig I.8. Schéma de la structure du réseau du $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [82].

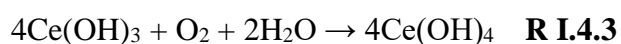
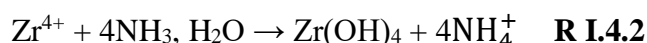
I.3. Les oxydes mixtes de cérium et de zirconium

I.3.1. Méthodes de synthèse

Les nanoparticules d'oxyde mixte de cérium et de zirconium peuvent être synthétisés par diverses méthodes, telles que la co-précipitation, la synthèse hydrothermale, le sol-gel, l'ablation laser pulsée, la sono-chimie, la microémulsion, la synthèse Biologique...etc. Nous examinerons brièvement ici les méthodes de synthèse les plus utilisées [82, 83].

I.3.1.1. La co-précipitation

Cette méthode est largement employée pour synthétiser des nanomatériaux de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, caractérisés par des surfaces spécifiques variant entre 20 et $120\text{m}^2/\text{g}$. Les sels précurseurs de cérium et zirconium (généralement des nitrates), sont simultanément mis en solution aqueuse. Un agent de précipitation basique, généralement NH_3 ou NaOH , est ensuite introduit dans la solution. Sous contrôle du pH (entre 9 et 10) et sous agitation le précipité se forme [82, 84]. La co-précipitation implique la séparation d'un solide contenant diverses espèces ioniques de la phase liquide. L'objectif est de précipiter quantitativement et simultanément les cations, sans que les constituants ne se séparent dans les précipités, afin de former un précurseur métallique homogène [85]. Cette méthode est privilégiée en raison de sa simplicité, de sa capacité à être transposée à grande échelle, ainsi que de l'utilisation de matières premières peu coûteuses et des faibles coûts de préparation [86]. Les réactions impliquées dans la synthèse de l'oxyde mixte CeZrO_2 en utilisant l'ammoniac sont décrites en dessous :



Le produit fini est obtenu après filtration, lavage, séchage à l'étuve et une calcination à des températures spécifiques pour former la solution solide cérique-Zircone [82].

I.3.1.2. La méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode chimique humide largement utilisée pour produire une variété de nanomatériaux à base d'oxyde métalliques. Cette méthode implique la dissolution des matériaux dans une solution aqueuse, en présence généralement d'un hydroxyde tel que NaOH en tant que minéralisant, tandis que les sels métalliques servent de source d'ions métalliques. Ces réactions se déroulent à des températures généralement élevées, typiquement entre 200 et 300°C , sous une pression élevée [83, 87, 88].

La méthode hydrothermale offre de nombreux avantages, tels qu'un contrôle facile et précis de la taille, de la distribution de la forme et de la cristallinité du produit final, un court temps de réaction et une procédure de synthèse en une seule étape. Cependant, cette méthode présente également des inconvénients, notamment le coût des autoclaves, les préoccupations

en matière de sécurité pendant le processus de réaction, ainsi que l'incapacité à observer directement le processus de réactions, souvent qualifié de "boîte noire" [83, 89].

I.3.1.3. La méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est couramment utilisé dans la préparation de diverses nanostructures, notamment les nanoparticules d'oxydes métalliques comme l'oxyde mixte de cérium et de zirconium en utilisant l'alcool ou le benzyl alcool comme solvant, auxquels peuvent être ajoutés des additifs tels que l'eau et l'acide acétique. Les étapes de ce procédé sont résumées comme suit :

a. L'hydrolyse : Les sels précurseurs sont mélangés avec de l'eau dans un environnement acide ou basique. Pendant cette étape, les précurseurs réagissent avec l'eau, se décomposent et forment des groupes hydroxyles (-OH).

b. Polycondensation : Les molécules issues de l'hydrolyse se lient entre elles pour former des chaînes complexes. Cela crée un sol, qui est une solution colloïdale où les particules formées sont dispersées.

c. Formation du gel : A travers des réactions supplémentaires et un léger chauffage à une température généralement inférieure à 100°C, le sol se transforme en un gel.

d. Evaporation et calcination : En première étape l'évaporation de l'eau et les solvants restants se fait à l'étuve, avant de calciner le produit à des températures élevées, afin d'éliminer les impuretés et transformer le gel en un matériau solide souvent sous forme de nanoparticules.

Cette technique est efficace pour obtenir des catalyseurs avec une grande surface spécifique et offre plusieurs avantages : elle présente une faible température de réaction, un bon contrôle de la composition et un niveau de pureté élevé [89-93].

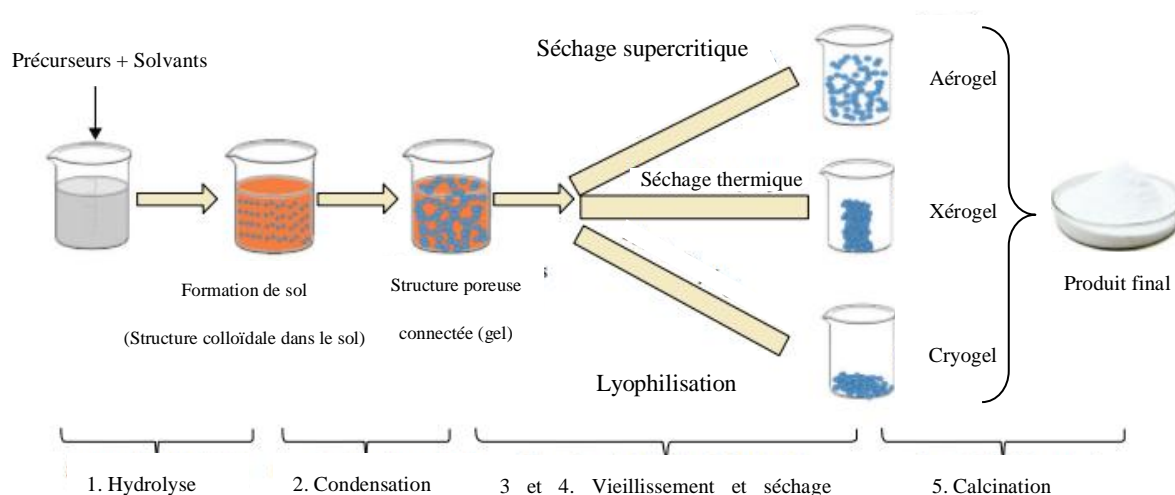


Fig I.9. Les différentes étapes de synthèse par voie sol-gel [92].

I.3.2. Effet de la méthode de synthèse sur l'activité oxydante des supports CeO_2 et CeZrO_2

Plusieurs facteurs peuvent influencer la réactivité de ces oxydes (CeO_2 - ZrO_2) notamment la méthode de synthèse qui permet de contrôler plusieurs paramètres tels que la surface spécifique, la morphologie, la structure cristalline et les caractéristiques acido-basique qui peuvent déterminer l'efficacité de ces matériaux selon la réaction requise [82, 94, 95].

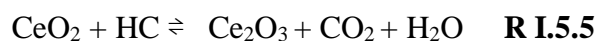
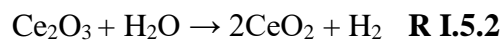
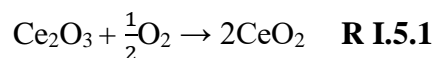
B. Levasseur et al. [96], ont synthétisé par co-précipitation l'oxyde mixte de CeZrO_2 pour différents teneurs en zirconium (20%, 40%, 60% et 80%). Ils ont mis en évidence la présence d'un oxyde mixte ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$). Ils ont également montré que le support le plus réactif vis-à-vis la réaction d'oxydation du NO est le $\text{Ce}_{80}\text{Zr}_{20}\text{O}_2$. Les deux supports présentant la plus faible réactivité sont les oxydes composés de 40% et 60% de zirconium. La faible activité de ces supports a été expliquée par la coexistence des deux phases cubiques et tétragonal.

W. Wang et al. [97], ont comparé l'activité de trois types de morphologies de CeO_2 , à savoir les nano bâtonnets, les nanosphères et les nanoparticules, toutes synthétisées par la méthode hydrothermale, vis-à-vis de l'oxydation du NO. A partir de leurs résultats, il a été conclu que les nano bâtonnets de CeO_2 présentent les performances catalytiques les plus remarquables avec une conversion de 57,7% du NO à 350°C alors que les nanosphères et nanoparticules présentent à cette température une conversion de 53,4% et 49,6% respectivement. Cette supériorité a été attribuée à plusieurs facteurs notamment la faible cristallinité de l'oxyde de cérium, la plus grande surface spécifique (187,7 m^2/g), la haute réductibilité, la capacité d'adsorption élevée du NO et la présence accrue d'oxygène chimisorbé en surface.

Na et al. [98], ont également signalé une stabilité accrue des nano bâtonnets de CeO₂ après une calcination à haute température (973K). Ces nano bâtonnets exhibent également une meilleure réactivité pour l'oxydation du CO par rapport aux nanosphères de CeO₂. Ceci est dû à la facilité de génération des lacunes d'oxygène à la surface des nano bâtonnets par rapport à la surface sphérique.

I.3.3. Mécanismes impliqués dans les réactions d'oxydation sur oxydes simples et oxydes mixtes de cérium et de zirconium

Plusieurs recherches ont évalué la réductibilité de l'oxyde de zirconium (ZrO₂) par le biais de la technique H₂-TPR. Cependant, aucun pic de réduction significatif n'a été observé, ce qui suggère que c'est l'oxyde de cérium (CeO₂) qui joue le rôle principal dans les différentes réactions d'oxydation des échappements Diesel [99-101]. Comme mentionné précédemment les cations de cérium peuvent facilement changer de degré d'oxydation (Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺) en fonction des conditions du milieu ce qui lui confère des propriétés d'oxydoréduction remarquables. Les réactions ci-dessous illustrent l'implication de l'oxyde de cérium dans divers processus réactionnels globaux [81] :



I.3.3.1. Oxydation du CO

L'oxydation du CO est considérée comme une réaction modèle permettant d'évaluer l'activité des catalyseurs [102]. En absence des métaux précieux, l'oxydation du CO fait intervenir la nature réductible du support catalytique. L'élément responsable de la mobilité d'oxygène et de la génération accrue des lacunes d'oxygène dans l'oxyde mixte CeZrO₂ est le couple redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ [103-105].

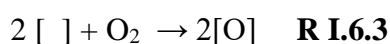
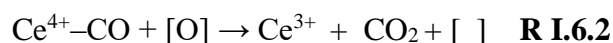
Zili Wu et al. [106], ont mis en évidence la présence de deux types d'espèces de monoxyde de carbone, l'une adsorbée directement sur les sites Ce⁴⁺ en établissant des liaisons faibles entre

eux, et l'autre liée chimiquement à l'oxygène de surface, produisant des espèces carbonates. Les nombreuses études menées sur l'oxydation du CO en présence d'un catalyseur CeO₂ ont mis en évidence que le processus d'oxydation du CO peut être décrit selon deux mécanismes possibles : Langmuir-Hinshelwood et Mars Van Krevelen [107].

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) implique les étapes suivantes :

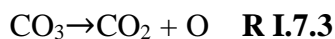
L'adsorption de molécules CO et O₂ à partir de la phase gazeuse sur la surface du support (CeZrO₂) constitue la première étape. S'en suit la réaction du CO et O₂ adsorbés afin de former le CO₂ qui va par la suite se désorber dans la phase gazeuse [107, 108].

Par contre dans le mécanisme de Mars Van Krevelen, le CO est adsorbé sur les sites actifs Ce⁴⁺ en formant une liaison chimique (Ce⁴⁺-CO). Dans ce mécanisme, l'oxydation du CO est réalisée par l'oxygène du réseau. Cette étape conduit à la réduction des cations Ce⁴⁺ en Ce³⁺ et entraîne la production de lacunes d'oxygène à la surface de l'oxyde métallique. Les lacunes d'oxygène sont par la suite compensées par l'oxygène moléculaire. Les cations Ce³⁺ se réoxydent alors en Ce⁴⁺ [107, 109-111].



Où le [] et [O] présentent les lacunes d'oxygène et l'oxygène en surface, respectivement.

Un autre mécanisme de Mars-Van Krevelen a été proposé pour décrire l'oxydation du CO. Dans ce cas la formation d'espèces intermédiaires carbonates est proposée [112]. Le processus suivant décrit cette voie d'oxydation du CO en absence de l'eau [63, 113, 114].



En revanche, plusieurs études ont montré que les carbonates formés peuvent agir comme un poison pour les supports catalytiques et inhiber le processus de conversion du CO [115-118].

Aussi la présence de l'eau conduit à la formation des intermédiaires carbonés tels que les carbonates ainsi que les groupes OH issus de la dissociation de l'eau, ces deux produits entravent l'accès aux pores et réduisent la réactivité du support [55, 119].

Feixue et al. [120], ont révélé que la présence de l'eau dans le mélange gazeux est responsable de la disponibilité suffisante des groupes OH sur le support qui fournit une nouvelle voie d'oxydation du CO et que le pourcentage optimal de l'eau est 2,5 en volume, ils ont également indiqué que l'activité catalytique diminue au fur et à mesure le pourcentage d'eau augmente.

En outre, Matteo monai et al. [119], ont indiqué que les groupes OH persistant sur l'interface du support limite la chimisorption du CO et inhibent la mobilité d'oxygène, ce qui entraîne une baisse de l'activité catalytique.

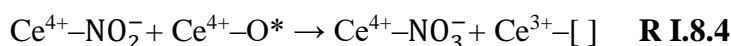
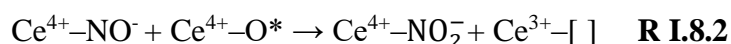
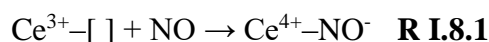
I.3.3.2. Oxydation des HC

Le propène et un hydrocarbure présent dans les gaz d'échappement des véhicules Diesel et est considéré comme un composé modèle pour l'étude de l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation des hydrocarbures imbrulés [121].

R. Monnier et al. [122], ont rapporté que l'oxydation du propène dépend des propriétés redox du catalyseur et que l'oxydation du C₃H₆ passe d'abord par la production de l'acroléine (C₃H₄O). Ensuite, l'oxydation du résidu d'hydrocarbures adsorbés sur la surface du catalyseur et l'acroléine produisent le CO₂.

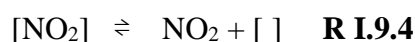
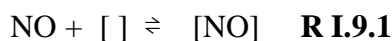
I.3.3.3. Oxydation du NO

En présence du support, la réaction d'oxydation du NO en NO₂ repose sur les propriétés redox de CeO₂ [123]. Le mécanisme d'oxydation du NO sur les oxydes mixtes de cérium de zirconium proposé par J. Yu et al. [124], implique la formation des nitrites à partir du NO (équation **R I.8.1** et **R I.8.2**) et des nitrates (équation **R I.8.3** et **R I.8.4**) résultant de la réaction du NO₂ avec les nitrites adsorbés. Ceci est en accord avec les observations de B. Levasseur et al, [99]. Le mécanisme est élucidé ci-dessous de manière détaillée :



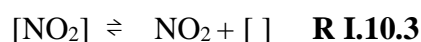
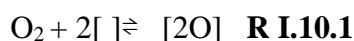
Où le [] présente les lacunes d'oxygène et le O* l'oxygène actif.

Le mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) met en jeu l'adsorption du NO et de l'oxygène à la surface du support, où la réaction entre ces réactifs génère du NO₂ qui se désorbe en la phase gazeuse. Ce processus est décrit au moyen de quatre réactions, lesquelles sont détaillées ci-dessous :



Où [] présente les lacunes d'oxygène.

Toutefois, le mécanisme de Eley-Rideal (ER) suppose l'adsorption d'un réactif sur la surface tandis que l'autre réagit avec lui directement depuis la phase gazeuse sans d'être adsorbé sur la surface du support. Les étapes de ce mécanisme sont exposées ci-dessous à travers trois réactions distinctes :



I.1.3.3. Oxydation des composés oxygénés

Les composés carbonyles subissent soit une oxydation sous oxygène, soit une dissociation de chaîne conduisant à la formation généralement d'acides carboxyliques. Ce processus dépend du composé initial, qu'il s'agisse d'un aldéhyde ou d'une cétone. Par la suite, ces produits s'oxydent en CO₂. Cependant, les cétones présentent une réactivité moindre par rapport aux aldéhydes en raison de la présence d'un carbone plus encombré et moins électrophile. Ces composés sont également susceptibles de réagir avec l'hydrogène, provoquant par exemple la reconversion de l'acétaldéhyde en éthanol et de l'acétone en alcool isopropylique [125-128].

La plupart des composés oxygénés subissent une conversion au niveau du catalyseur d'oxydation Diesel (DOC). Conformément à une étude menée par R. Ballesteros et al. [61], portant sur l'oxydation des émissions des composés oxygénés provenant d'un BioDiesel à base de graisse animale et de Diesel traditionnel, il a été conclu qu'une oxydation significative de ces émissions était observé au niveau du DOC. Plusieurs études ont montré que l'oxydation

des aldéhydes notamment l'acétaldéhyde est influencé par le type de catalyseur utilisé [126-128].

I.3.3.5. Oxydation des suies

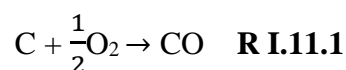
Lors de l'oxydation des suies, deux produits gazeux majeurs se forment : le CO et le CO₂. L'oxydation des suies est un processus continu qui se produit pendant la formation de suie et au niveau du FAP [129]. Le taux d'oxydation des suies au sein du FAP dépend de plusieurs facteurs, notamment le type de contact catalyseur/suie, la nature du catalyseur utilisée (tant en termes de phase active que de support), le type de mélange gazeux oxydant utilisé (O₂, NOx...) et le débit total des gaz injecté [75, 94, 101, 129-132].

I.3.3.5.1. Oxydation des suies par O₂

L'oxydation de la suie par O₂ est particulièrement souhaitable pour la régénération des filtres à particules Diesel (FAP) en raison d'une forte concentration d'O₂ (environ 10%) dans les gaz d'échappement des moteurs Diesel [133].

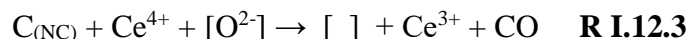
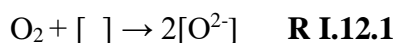
Les résultats d'une étude cinétique réalisée par Ahmed et al. [134], sur l'oxydation du noir de carbone (matériau simulant la suie) sous O₂ ont mis en évidence un mécanisme de réaction en plusieurs étapes durant la réaction. Tout d'abord, l'oxygène s'adsorbe rapidement à la surface du carbone libre. Ensuite, un complexe stable d'oxyde de carbone (CO) se forme lentement sur la surface du carbone, et si ce complexe se libère directement, il donne du CO. Cependant, s'il interagit avec l'oxygène gazeux ou bien adsorbé sur la surface du carbone, ceci produit du dioxyde de carbone CO₂.

De plus, N. Zouaoui et al. [52], ont rapporté que l'oxydation de suies sous oxygène commence à haute température vers 450°C, et que la réaction devient plus rapide lorsqu'elle atteint 600°C. Ils ont également décrit un mécanisme d'oxydation des suies sous O₂ qui produit du CO et du CO₂ comme suit :



D'autre part, C. S Park et al. [135], ont rapporté que le mécanisme d'oxydation catalytique des suies sous oxygène dépend de la conversion de l'oxygène gazeux (O₂) en espèces d'oxygènes actif (O_x⁻) au niveau des lacunes d'oxygène présentes sur le support d'oxyde Ce-Zr. Le processus de transfert d'oxygène s'effectue à travers le cycle redox du cérium

(Ce⁴⁺/Ce³⁺) [82, 136]. On peut proposer le mécanisme qui explicite la réaction d'oxydation du noir de carbone (NC) en présence d'oxygène sur le support CeZrO₂ :



Avec : O²⁻ est l'oxygène actif

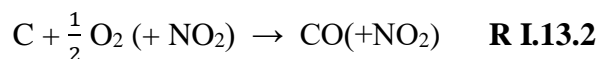
C_(NC) est le noir de carbone.

[] est une lacune d'oxygène de surface de l'oxyde de cérium.

I.3.3.4.2. Oxydation des suies par NO₂ et O₂ simultanément

En générale, le dioxyde d'azote (NO₂) représente entre 5 à 15% du total des oxydes d'azote (NO_x) dans les gaz d'échappement Diesel en sortie moteur, soit moins de 50 ppm. Cependant, le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC), placé en amont du FAP, permet une oxydation du NO en NO₂, augmentant ainsi la part de NO₂ dans l'effluent à 50% par rapport au total des NO_x [137, 138].

N. Zouaoui et al. [52], ont examiné l'effet de la présence simultanée de O₂ et NO₂ sur la combustion non catalysée de la suie. Il a été signalé que la synergie entre O₂ et NO₂, fournit un meilleur taux d'oxydation que celui qui serait possible avec le seul rôle combiné de O₂ et de NO₂. Au cours de l'oxydation des suies par NO₂ et O₂ entre 300 et 600 °C, trois réactions ont lieu simultanément : l'oxydation directe des suies par NO₂, l'oxydation directe des suies par O₂ et la réaction coopérative impliquant O₂ et NO₂ dont les équations globales se résument à :

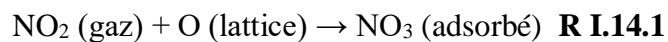


Agus Setiabudj et al. [139], ont rapporté que l'interaction du NO₂ avec le cérium à basse température engendre la formation de nitrate de cérium (CeNO₃) qui sert à transférer un atome d'oxygène aux lacunes de la surface du support. La décomposition du CeNO₃ produit du NO₂ et de l'oxygène actif désorbé. Ce dernier accélère la réaction d'oxydation de noir de carbone. Aussi, pendant la réaction entre le NO₂ et le cérium, l'oxygène transféré aux lacunes de la surface peut également générer le peroxyde et le superoxyde du cérium. Ces deux

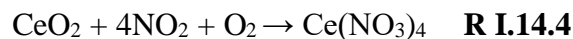
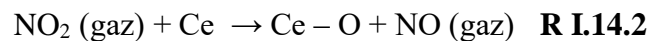
produits jouent un rôle dans la dissociation de l'oxygène (O₂), favorisant son incorporation depuis la phase gazeuse au réseau, dans les lacunes de surface. Ces intermédiaires se décomposent à haute températures, augmentant le taux d'oxydation du NC.

Le mécanisme ci-dessous décrit l'interaction du NO₂ avec le cérium. La décomposition des nitrates de cérium formées a été établie par Agus Setiabudj et al. [139], et est basée sur les mécanismes de José A. Rodriguez et al. [140, 141], selon différentes voies :

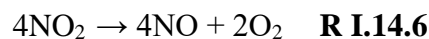
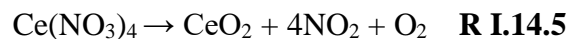
La première, si la formation du nitrate (NO₃) s'effectue à travers la réaction du NO₂ avec l'oxygène de l'oxyde du cérium :



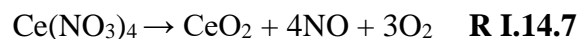
La deuxième est lorsque l'interaction du NO₂ se fait directement avec une lacune d'oxygène du cérium :



La troisième est la décomposition du nitrate de cérium formé :



Si les nitrates se décomposent d'une manière totale, la réaction R.I.14.5 devient :



I.3.3.5.3. Oxydation des suies sous NO_x

Les échappements Diesel contiennent des NO_x qui peuvent participer à l'oxydation de suies [142]. Les oxydes contenant du CeO₂ permettent la conversion du NO en NO₂, ce qui favorise l'oxydation de suies. Cependant, le rendement en NO₂ se stabilise au-dessus de 350°C lorsqu'il atteint l'équilibre thermodynamique, ce qui reste insuffisant pour une oxydation complète de la suie dans cette plage de température [143]. Stanmore et al. [144], ont examiné l'oxydation de la suie en présence d'un mélange NO, N₂O et/ou NO₂. Ils ont mis en évidence que l'activité oxydante croît suivant cet ordre : NO₂ > N₂O ≈ NO ≈ O₂. Ceci montre que le NO₂ est un oxydant plus fort que le NO et l'oxygène.

N. Guillén-Hurtado et al. [145], ont établi également que la réaction d'oxydation des suies, catalysée par l'oxyde de cérium en présence de NO_x/O_2 produit principalement du NO et du CO_2 . De plus, Ils ont également rapporté une réduction des oxydes d'azote NO_x en diazote N_2 .

I.4. L'or dans la catalyse

I.4.1. Les nanoparticules d'or (NPsAu)

Les nanoparticules d'or sont des agrégats de 30 à 40 millions d'atomes d'or, avec une taille allant généralement de 1 à 100 nm. L'intérêt croissant pour leur utilisation en tant que catalyseurs découle notamment des travaux pionniers de Haruta [56-58], révélant une activité catalytique exceptionnelle pour l'oxydation du CO à des températures basses. Les résultats obtenus à l'issue de ces premiers travaux ont conduit les chercheurs à étudier la réactivité de ces nanoparticules vis-à-vis de différentes réactions. Il a ainsi été montré que les nanoparticules d'or supportées se montrent aptes à catalyser une grande variété de réactions telles que l'oxydation du CO, des hydrocarbures et des suies, ainsi que la réduction de l'oxyde nitrique par l'hydrogène, le propène ou le monoxyde de carbone [98, 146-151].

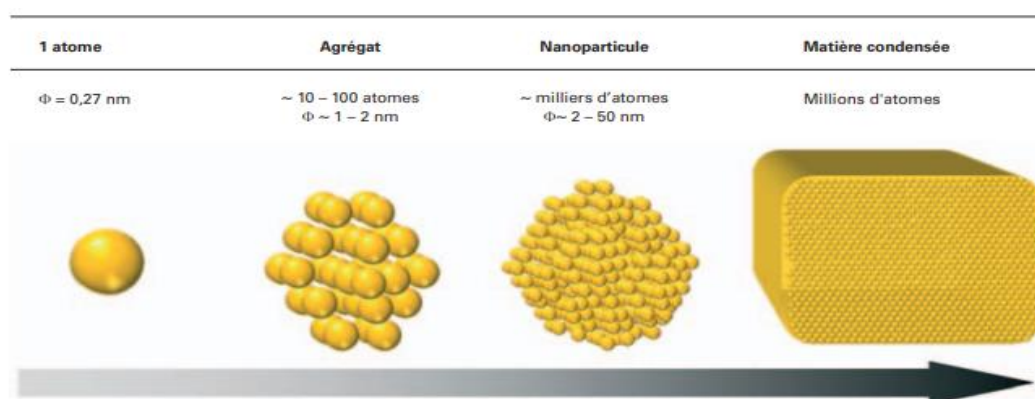


Fig I.10. Présentation de l'or sous différents échelles [146].

I.4.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'or

Deux stratégies fondamentales sont mises en œuvre pour la synthèse des nanoparticules d'or, comme illustré dans la **figure I.11** : les approches "Top-Down" et "Bottom-Up". L'approche Top-Down implique la transformation de matériaux en vrac en nanoparticules d'or à travers des procédés physiques. En revanche l'approche Bottom-up consiste à synthétiser les nanoparticules d'or à partir du niveau atomique, en agrégeant les atomes d'or pour former les nanoparticules. L'approche Bottom-up vise à réduire l'or de l'état ionique (Au^{3+}) en état métallique (Au^0) en utilisant généralement des procédés chimiques. Ces deux approches

peuvent être réalisées à travers diverses méthodes de synthèse, regroupées en trois catégories : méthodes physiques, chimiques et biologiques [149, 150].

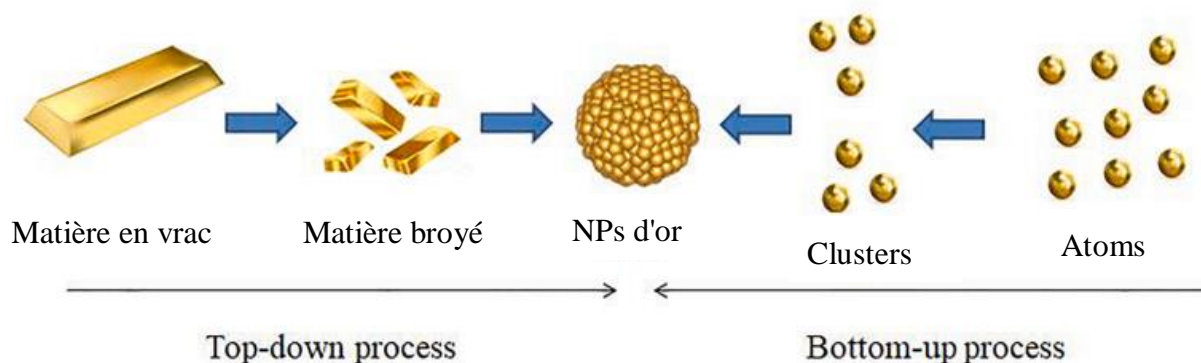


Fig I.11. Les approches "Top-Down" et "Bottom-Up" pour la synthèse des nanoparticules d'or [150].

La comparaison des trois catégories répertoriant les méthodes de synthèse de nanoparticules d'or est présentée dans **le tableau I.2** ci-dessous :

Tableau I.2. La comparaison des trois méthodes de synthèse de nanoparticule d'or [150].

Méthodes physiques	Méthode chimiques	Méthode Biologiques
Une faible production	Une production élevée	Une production élevée
L'absence d'utilisation de produits toxiques	Utilisation de produits toxiques	L'absence d'utilisation de produits toxiques
Production à petite échelle	Production à petite échelle	Production à grande échelle
Difficulté à contrôler la taille et la forme.	Taille et forme bien contrôlées	Tailles et forme définies
Faible stabilité	Stabilité élevée	Faible stabilité
Coût élevé	Coût faible	Coût moyen

I.4.2.1. Méthodes physiques

Plusieurs méthodes physiques sont utilisées pour produire des nanoparticules d'or, notamment l'ablation laser et la pulvérisation, qui permettent la création de films minces nanocristallins et de nanoparticules peu agrégées. La pulvérisation est particulièrement efficace pour réguler la taille et la composition des nanoparticules. Ces techniques présentent divers avantages,

notamment une faible contamination, une grande adaptabilité à différents matériaux et une facilité de manipulation des paramètres expérimentaux.

I.4.2.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques demeurent les plus répandues dans la synthèse des nanoparticules d'or. Ces approches font intervenir généralement trois éléments essentiels tels que le sel précurseur, comme l'acide tetrachloroaurique (HAuCl_4) ou le tetrachloroaurate de potassium (KAuCl_4), un agent réducteur comme le borohydrure de sodium (NaBH_4), l'hydrazine (N_2H_4), l'acide ascorbique ($\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$), le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ou l'ammoniaque (NH_4OH), et des agents de stabilisation qui s'adsorbent à la surface des nanoparticules d'or afin de prévenir leur agglomération, comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), la chitosane, le citrate trisodique dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$) ou des polymères tels que l'alcool polyvinylique (PVA). Les méthodes chimiques ont été développées afin de remplacer l'imprégnation classique qui présente plusieurs inconvénients tels que la faible dispersion de l'or sur le support, la grosse taille de particules d'or formées et les ions Cl^- qui restent liés à la surface du catalyseur [146, 152-154].

Les méthodes chimiques les plus utilisées actuellement pour produire les NPs d'or sont :

I.4.2.2.1. Dépôt-précipitation

La méthode de dépôt-précipitation (DP) est l'une des principales et des plus utilisées dans la préparation des nanoparticules d'or supportées. Elle a été initialement employée par Haruta au début des années 1990. Cette méthode implique la dissolution du sel précurseur de l'or, tel que HAuCl_4 dans une solution aqueuse chauffée à 70°C , à laquelle sont ajoutées des poudres d'oxyde telles que TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , FeO_3 , SiO_2 ou Al_2O_3 , suivie de l'ajustement du pH de la solution entre 6 et 10 à l'aide d'une base, telle que l'urée, Na_2CO_3 ou le NaOH . L'ajout de la base entraîne la précipitation de l'espèce $\text{Au}(\text{OH})_3$ sur la surface de la poudre d'oxyde. La suspension est ensuite lavée, séchée. Cependant, à cette étape, l'or est encore dans l'état ionique (Au^{3+}). La calcination, étape de l'activation du catalyseur, sous une atmosphère réductrice à des températures comprises entre 300°C et 400°C , permet d'obtenir des nanoparticules d'or à l'état métallique (Au^0) avec un diamètre compris entre 1,5 nm à 5 nm [146, 155, 156].

I.4.2.2.2. Méthode de Turkevich-Frens

La méthode de John Turkevich, initialement rapportée en 1951, est utilisée pour réduire les ions d'or du sel précurseur, dont l'état ionique est de +3, directement en état métallique (Au^0), en utilisant un agent réducteur tel que le citrate trisodique. Pour éviter l'agglomération des nanoparticules d'or pendant la synthèse, l'ajout d'un agent de stabilisation, tel que le CTAB ou le PVA est nécessaire. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules d'or sous forme sphérique avec un diamètre généralement compris entre 1 et 2nm. Depuis 1973, cette méthode a été systématisée par G.Frens en utilisant d'autres agents réducteurs tel le NaBH_4 , en variant également les pourcentages des agents de réduction et de stabilisation, ce qui permet de contrôler la taille des nanoparticules. Plus la quantité de ces agents est importante, plus la taille des nanoparticules est réduite, ce qui permet de produire des tailles de particules allant de 16 nm à 147 nm [146, 149, 152].

I.4.2.2.3. Méthode de Brust et Schriffin

Cette méthode innovante a été créée par Brust et Schriffin en 1994 pour synthétiser des nanoparticules d'or en utilisant des alcanethiols solubles dans des solvants organiques grâce à un protocole de réduction bi phasique utilisant le bromure de tétraoctylammonium (TAOB) comme agent de transfert de phase et le (NaBH_4) comme agent réducteur. Cette technique permet de produire des nanoparticules d'or de taille uniforme, variant de 1,5 à 5nm. Toutefois, cette méthode présente une limitation en ce qu'elle conduit à la synthèse de nanoparticules d'or moins dispersées [149, 157].

I.4.2.3. Méthodes biologiques

Les approches biologiques offrent une alternative plus écologique et simplifiée, ne nécessitant pas l'utilisation de produits chimiques toxiques, d'agents de stabilisation ou de réduction. Elles font souvent appel à des organismes tels que des bactéries, des levures, des champignons, des algues et des virus dans les processus de synthèse, jouant un rôle significatif dans la bio réduction des ions métallique d'or en nanoparticules, tel que montré dans **la figure I.12** suivante [150, 158].

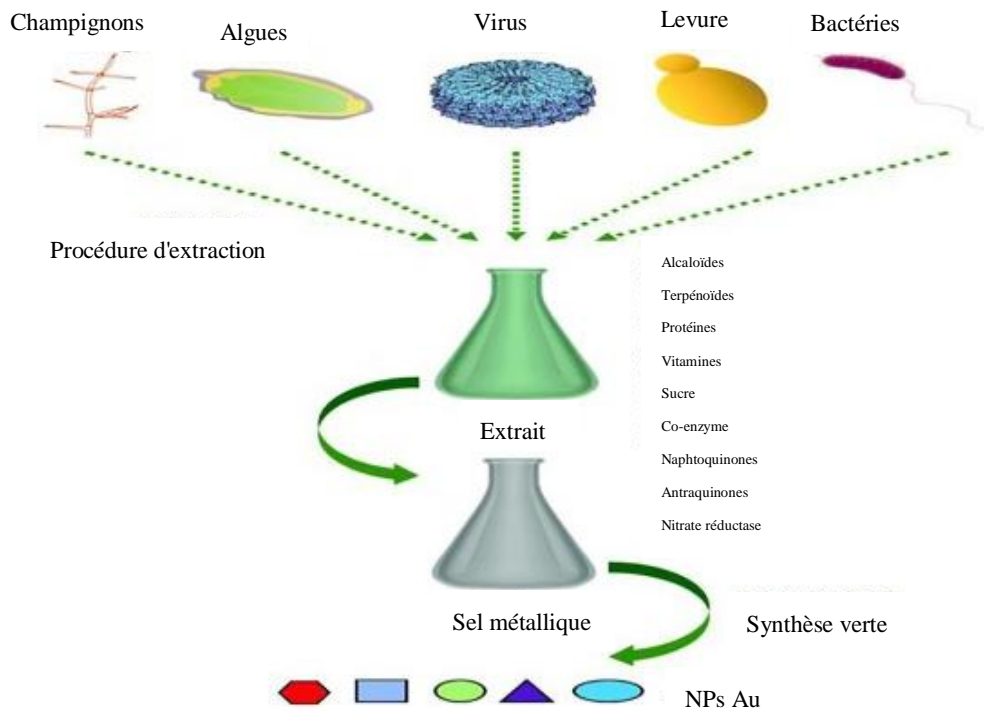


Fig I.12. Synthèses des nanoparticules d'or par des méthodes biologiques [150].

I.4.3. Structure et réactivité catalytique des nanoparticules d'or

La réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules d'or dépend de plusieurs facteurs, dont la méthode de synthèse, qui détermine la taille, la morphologie et la structure de nanoparticules d'or ainsi que la nature du support sur lequel ces particules sont supportées, les conditions de calcination et les conditions opératoires de réaction tels que la présence de l'eau ou la température.

Les nanoparticules d'or sont capables de dissocier l'oxygène gazeux adsorbé, participant ainsi à la réaction d'oxydation de différents polluants. De plus, elles peuvent adsorber des polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) et le dioxyde d'azote (NO) à leur surface. Ces polluants peuvent ensuite être oxydés, soit par l'oxygène de la phase gazeuse, soit par l'oxygène co-adsorbé sur la surface des nanoparticules d'or [159-161].

I.4.3.1. Effet de méthode de synthèse

La taille et la morphologie des nanoparticules d'or sont contrôlées par la méthode de synthèse utilisée et plus particulièrement par les paramètres adoptés tels que la nature des agents de réduction et de stabilisation, le pH ou le temps de contact. La **figure I.13** et les **tableaux I.3** et **I.4** présentent les relations entre méthode de synthèse, morphologies et taille de particules de d'or [146, 150, 162, 163].

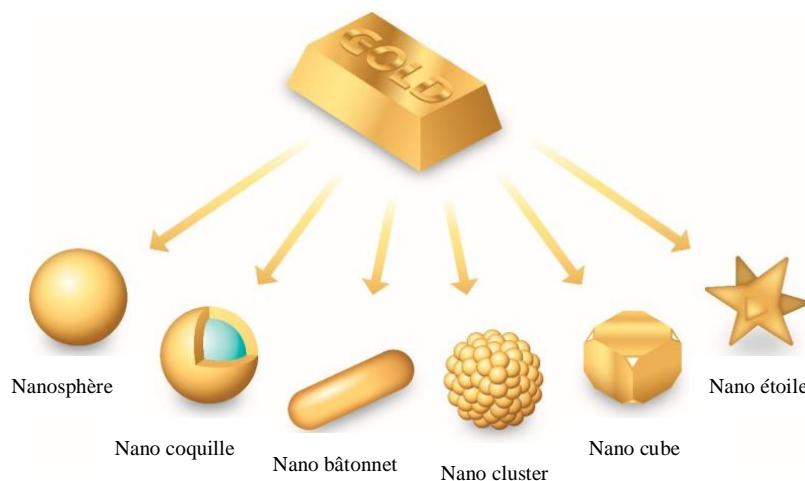


Fig I.13. Schéma représentatif des différentes morphologies des nanoparticules d'or [164].

Tableau I.3. Effet de la synthèse sur la morphologie et la taille des nanoparticules d'or [146].

Méthode de synthèse	Morphologie des NPs d'or	Taille des NPs d'or	Agent de stabilisation	Milieu
Turkevich-Frens	Sphères	D = 15nm Généralement entre (10 à80nm)	Tri-citrate de sodium	Aqueux
Nucléation anisotrope	Bâtonnets	D = 3,5 nm L = 15 nm	CTAB	Aqueux
Auto-assemblage de NPs	Rubans	D = 10 nm L = 40 nm	Acide mercaptopropionique	Aqueux
Croissance dans des membranes	Filaments	D = 150 nm L = 1 à 3 µm	-	Membrane Al ₂ O ₃
Méthode de Brust	Sphères	D = 1 à 3 nm	Thiol	Toluène

Tableau I.4. Les différentes structures de nanomatériaux d'or selon la méthode de synthèse [162].

Dimension	Nom du nanomatériau	Méthode de synthèse
0D	Quantum dots, core-shell, nanospheres et hollow cubes	Le sol-gel et laser ablation...etc
1D	Nanorodes, nanobelts, nanotubes, nanowires, nanoribbons et hierarchical nanostructures	Evaporation thermique, dépositions électrochimique, etc.
2D	Junctions, branched structures, nanosheets, nanoplates, nanowalls et nanodisks	Croissance épitaxiale, exfoliation micromécanique...etc
3D	Nanopillers, nanocoils, nanoballs, nanocones et nanoflowers	Electrofilage, Bio-impressions 3D...etc

Aboukaïs et al. [165], ont comparé la réactivité de deux catalyseurs à base d'or, contenant chacun une concentration de 4% en masse, supportés sur de l'oxyde de cérium obtenu à partir du nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ces catalyseurs (4% Au/CeO₂) ont été synthétisés par deux méthodes : le dépôt-précipitation et l'imprégnation simple en utilisant le sel précurseur (HAuCl₄). L'étude a examiné les réactions d'oxydation du noir de carbone, ainsi que celles des composés hydrocarbonés (toluène et propylène) en plus de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Les résultats ont montré que le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation présente une réactivité supérieure ce qui a été attribué à la concentration élevée des espèces Au⁺, à un pourcentage élevé de nanoparticules d'or et à la faible concentration des ions chlorures (Cl⁻). Il est ainsi montré que la méthodologie employée pour la préparation des nanoparticules d'or influence, non seulement la morphologie des particules d'or mais également leur état d'oxydation (Au⁰, Au¹⁺ et Au³⁺). La faible réactivité du catalyseur synthétisé par imprégnation simple a été attribué à la présence de grosses particules d'or et des ions chlorures (Cl⁻).

L. Guo et al. [166], ont établi une corrélation entre la taille des particules d'or et leur degré d'oxydation en lien avec l'oxydation du CO. Pour cela, le catalyseur à base d'or supporté sur l'oxyde de cérium a été préparé selon trois méthodes différentes :

a. **Dépôt-précipitation**, qui donne 1,2% en masse d'or à l'échelle atomique à des degrés d'oxydation de Au^{+1} et Au^{+3} .

b. **Traitement sous hydrogène** ($5\% \text{H}_2/\text{He}$ à 300°C pendant 30 min), qui donne 1,2% en masse de clusters d'or avec des degrés d'oxydation de Au^{+1} et Au^0 , et une taille inférieure à 2nm.

c. **Méthode colloïdale** (utilisation de PVA et NaBH_4), produisant un catalyseur contenant de 0,8% en masse de particule d'or de taille comprise entre 3 et 4 nm, sous l'état d'oxydation Au^0 .

Les tests d'oxydation ont révélé que le catalyseur synthétisé par la méthode colloïdale présente une réactivité supérieure par rapport aux autres, en raison de la présence d'or métallique (Au^0) qui offre la plus grande capacité d'adsorption du CO ainsi qu'un plus grand nombre de sites actifs pour cette réaction.

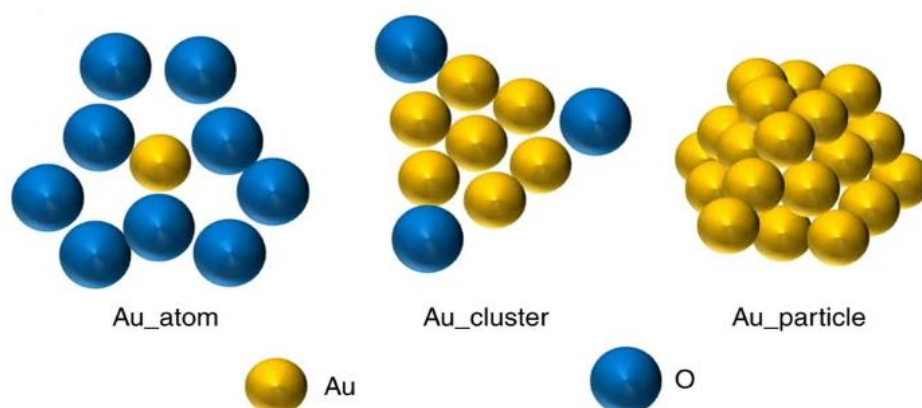


Fig I.14. Schéma présentant l'or sous l'état atomique, des agrégats et des particules [166].

Les observations avancées par Guo et al. [173], ont été confirmées par Y. Wei et al. [167], qui ont montré que la taille de particules d'or augmente avec la concentration de l'or métallique. Par contre ces auteurs révèlent que l'or ionique (Au^+) est plus actif dans l'oxydation des suies sous oxygène à basse température.

T Chachchaya et al. [99], ont mené une étude sur la réactivité d'un catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation, utilisant 1% d'or supporté sur différentes compositions d'oxyde mixte de cérium et de zirconium ($1\% \text{Au}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$), dans le cadre de l'oxydation du CO. Une excellente réactivité a été observée sur le catalyseur $1\% \text{Au}/\text{Ce}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$, qui contient

simultanément les espèces d'or ioniques et métalliques (Au^{3+} , Au^0). Il a été conclu que la coexistence des espèces Au^{3+} et Au^0 contribue à accroître la réactivité du catalyseur.

En revanche, l'étude effectuée par Guo et al. [166], sur un catalyseur à base d'or supporté sur l'oxyde de cérium synthétisé par dépôt-précipitation, montre que les espèces d'or métallique (Au^0) présente une réactivité supérieure aux espèces ioniques d'or vis-à-vis l'oxydation du CO.

Quant aux travaux de W. Grünert et al. [168], ces auteurs ont pu mettre en évidence que l'oxydation du CO à basse température se produit sur les sites Au^{3+} , tandis que l'or métallique prédomine dans la conversion à des température plus élevées.

I.4.3.2. Effet du lavage

Une recherche réalisée par J.M Rynkowski et al. [153], a montré l'impact significatif du processus de lavage sur la réactivité des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde mixte de cérium et de zirconium ($2\% \text{Au}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) dans la réaction d'oxydation du CO. Les catalyseurs ont été synthétisés selon la même procédure à l'exception de l'étape de lavage. Pour cette étape un lavage à l'eau chaude, à l'ammoniac ou une absence de lavage ont été réalisés. Les résultats ont montré que le lavage à l'ammoniaque (NH_4OH) favorise une excellente réactivité catalytique, suivie par le lavage à l'eau chaude. Le processus de lavage est conçu pour éliminer les ions chlorure (Cl^-) de la surface du catalyseur, qui favorisent la formation de complexes de chlorure lors de l'interaction avec l'oxyde de cérium comme (CeCl_2 , CeOCl et $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{Cl}$), ce qui perturbe les propriétés réductrice du catalyseur.

En accord avec les conclusions de l'étude de J.M Rynkowski et al. [153], sur l'effet du lavage à l'ammoniaque (NH_4OH) pour éliminer les chlorures liés, les résultats présentés par F. Moreau et al. [169], illustrés dans la **figure I.15**, mettent en évidence l'impact du pH sur l'hydrolyse des ions chlorures (Cl^-). Les données indiquent que plus le pH augmente, plus l'hydrolyse des ions chlorure augmente, et par une valeur de pH égale à 10 une disparition totale de ces ions a été remarquée.

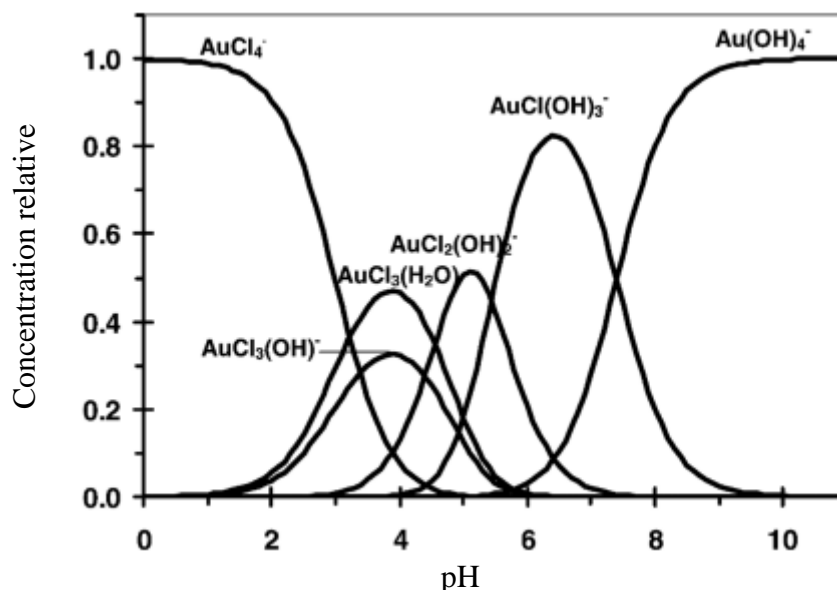


Fig I.15. Progression de l'hydrolyse des complexes Cl⁻ en fonction du pH du milieu [169].

I.4.3.3. Effet de la température de calcination et les conditions opératoires

L'étude réalisée par T. Na et al. [98], met en évidence l'impact de la température de calcination sur la taille de particule d'or. Pour le catalyseur Au/CeO₂ calciné à 573K, les particules d'or facettées présentent une taille comprise entre 1 et 3 nm. En revanche, le même catalyseur calciné à 673K montre une distribution de taille de particules allant de 2 nm à 4nm.

Selon la littérature, la température élevée et la présence de l'eau conduisent au phénomène du frittage des nanoparticules d'or, ce qui produit une augmentation de leur taille qui affecte négativement la performance du catalyseur, ceci veut dire que plus la taille de particule est grande plus la réactivité du catalyseur à base d'or est faible [148, 170, 171].

G. J. Hutchings et al. [171], ont étudié la réaction d'oxydation du CO sur un catalyseur Au/CeZrO₄, à 2% en masse d'or, à 150°C dans un flux qui se compose de 2% CO, 2%CO₂, 8,1%H₂, 7,5% de H₂O dans N₂. Il a été observé que le diamètre des particules d'or augmente à mesure que le temps d'exposition du catalyseur sous le flux réactionnel.

Il est généralement reconnu qu'au-delà de 400°C, les catalyseurs à base d'or subissent un frittage significatif, entraînant une diminution de l'activité qui devient insuffisante pour une application efficace [172]. Cependant, la stabilisation thermique dans des conditions oxydantes (sous O₂) et à haute température (650°C) semble être l'une des solutions permettant d'empêcher la croissance de la taille des nanoparticules d'or [170].

I.4.3.4. Effet du support

Le support catalytique sur lequel l'or est déposé joue également un rôle crucial en contribuant à réguler la quantité finale de particules d'or ainsi que la taille et la forme des particules, ce qui influence l'activité du matériau dans diverses réactions d'oxydation [173, 174]. Le support contribue à stabiliser les nanoparticules d'or en améliorant la répartition des particules sur le support et parfois en favorisant l'interaction entre le métal et le support [170].

M. Comotti et al. [175], n'ont cependant pas observé de changement de la taille des particules d'or lorsqu'elles ont été déposées sur différents supports tels que le TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et ZnO en utilisant la méthode colloïdale avec une concentration de 1% d'or en masse. En ce qui concerne la réactivité vis-à-vis l'oxydation du CO, l'or déposé sur les oxydes de TiO_2 et Al_2O_3 montre une meilleure réactivité que celui déposé sur les supports ZrO_2 et ZnO . De plus, le catalyseur Au/TiO_2 présente une stabilité accrue à haute température et à long terme. Il a été rapporté par Y. Wei et al. [167], que l'or supporté sur une structure macroporeuse ordonnée en trois dimensions (3DOM) de $\text{Ce}_{80}\text{Zr}_{20}\text{O}_2$, synthétisé par la méthode de réduction membranaire assistée par barbotage de gaz en utilisant 4 tubes à membranes en céramique, deux tubes pour l'injection du NaBH_4 et les deux autres pour l'injection de l'hydrogène. Le catalyseur (3DOM) de $\text{Ce}_{80}\text{Zr}_{20}\text{O}_2$ présente une réactivité accrue dans l'oxydation des suies par rapport au catalyseur d'or ($\text{Au/Ce}_{80}\text{Zr}_{20}\text{O}_2$) synthétisé par dépôt-précipitation, qui produit des nanoparticules désordonnées. Cet effet est attribué à la grande taille des pores du support 3DOM- $\text{Ce}_{80}\text{Zr}_{20}\text{O}_2$, supérieure à 50 nm, qui permet aux réactifs solides d'entrer dans les pores internes du matériau et de se diffuser facilement à travers celui-ci.

I.5. Effet des émissions Biodiesel sur le système de dépollution

Du fait de la composition du Biodiesel l'effluent généré par sa combustion contient des éléments inorganiques comme Na, K et P ainsi que des composés organiques oxygénés. Ces composés ont ou peuvent avoir un impact sur le fonctionnement des systèmes de traitement (DOC, FAP et SCR).

I.5.1. Effet des éléments inorganiques

I.5.1.1. Impact sur la cinétique d'oxydation des suies

En premier lieu les éléments inorganiques sont retrouvés dans la composition de la suie et ainsi impacter le fonctionnement du FAP. J. Schobing et al. [176], ont étudié l'effet de l'imprégnation de trois éléments inorganiques (K, Na et P) à différentes concentrations (0,5%

à 5% en masse) de chacun sur le noir de carbone (CB) pris comme une suie modèle, dans les conditions de régénération active et passive d'un filtre à particules. Les résultats ont montré un effet positif de la présence du sodium (Na) et du potassium (K) sur la cinétique d'oxydation du CB. Ces auteurs ont expliqué cet effet promoteur par l'augmentation de la surface spécifique de la suie, l'augmentation de la teneur en oxygène facilitant leur mobilité et la réduction du degré d'organisation des feuillets de graphites en présence de ces deux éléments. En revanche, le phosphore est apparu comme un inhibiteur de l'oxydation du CB du fait d'une limitation de l'accès des réactif gazeux (O_2 et NO_2) à la surface de carbone. De plus, l'ajout d'eau n'a pas altéré l'effet positif du Na et K. Au contraire, il a été montré que la présence d'eau dans le mélange réactionnel améliore la cinétique d'oxydation du noir de carbone dopé au phosphore (CB-P), en particulier entre 200 et 350°C, grâce à la formation d'acide phosphorique qui participe à la réaction.

I.5.1.2. Impact sur l'activité des catalyseurs d'oxydation

Au-delà de la présence des éléments inorganiques dans la suie, leur présence dans l'effluent gazeux peut impacter l'activité des catalyseurs dont le DOC en particulier qui se trouve en tête de la chaîne de dépollution. Pour simuler l'accumulation des éléments inorganiques au niveau du DOC, P. Anguita et al. [177], ont tout d'abord synthétisé un catalyseur à base de Pt-Pd (Pt-Pd/CeZrO₂/La-Al₂O₃). Après l'avoir calciné, différents éléments inorganiques ont été imprégnés individuellement par voie liquide. Ainsi les catalyseurs étudiés possèdent une teneur de 1,6% de Na, 0,5% de K, 1,6% de Ca ou 5,6% de P en masse. Ces concentrations sont similaires à celle émises par un véhicule poids lourd fonctionnant au Biodiesel sur une distance de 700 000Km. La présence de ces éléments inorganiques a affecté négativement la réactivité du CO et du NO tout en améliorant celle du C₃H₆. En particulier, le phosphore forme avec le cérium des phosphates de cérium (CePO₄), ce qui entrave les propriétés redox du support. L'impact a été plus observé dans l'oxydation du NO par rapport au CO et au C₃H₆. E. M.Iwanek et al. [178] ont, quant à eux, étudié le comportement d'un catalyseur à base d'or 1% Au/Ce₈₅Zr₂₅O₂ sur lequel 0,3% et 0,6% de potassium (K) a été imprégné vis-à-vis de l'oxydation du CO, NO et C₃H₈. Leur étude a révélé que la présence de potassium (K) a un effet négatif sur les réactions d'oxydation, qui s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en K. Cet effet défavorable a été attribué à l'influence du potassium sur les paramètres de réduction du catalyseur.

Dans une autre étude menée par E. M. Iwanek et al. [179], l'effet de l'imprégnation sur CeO_2 , $\text{Ce}_{85}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$ et sur $\text{Au/Ce}_{85}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$ de 0,3% de différents éléments inorganiques (Na, K, Li et Cs) a été testée. Les résultats ont révélé que ces éléments inorganiques affectent négativement la réductibilité du catalyseur $\text{Au/Ce}_{85}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$, alors qu'ils n'ont pas d'impact sur l'activité de l'oxyde mixte $\text{Ce}_{85}\text{Zr}_{25}\text{O}_2$ lors de la réaction d'oxydation du CO. Les mêmes effets négatifs des éléments inorganiques ont été observés sur l'oxydation du NO, à l'exception de la présence du potassium (0,3%K/Au/CZ) qui a montré un effet bénéfique à des températures inférieures à 350°C. En revanche, Hailong Zhang et al. [180], ont constaté que l'ajout de sodium sur un catalyseur supporté sur l'oxyde de cérium augmente sa réactivité dans l'oxydation des suies sous O_2 .

Selon la littérature, le phosphore s'est révélé être parmi les poisons les plus toxiques affectant l'efficacité des catalyseurs d'échappement Diesel [181, 182].

Qi Liu et al. [183], ont constaté que l'ajout du phosphore a un impact sur les performances et les propriétés physico-chimiques du catalyseur Cu/CeZrO_2 (phase cristalline, surface spécifique et les propriétés redox du catalyseur). Ils ont également découvert que le phosphore a une plus grande affinité pour le cérium que pour le zirconium, ce qui entraîne la formation de CePO_4 et qui provoque la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} .

De même, il a été montré par C. Larese et al. [184], que la formation de phosphate de cérium CePO_4 impacte les propriétés et les performances catalytiques en inhibant le bon fonctionnement du couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Ceci a été également prouvé par Sanjaysingh et al. [185], à travers une analyse XPS afin de savoir l'état d'oxydation du cérium où il a été trouvé que la formation de CePO_4 bloque le cycle redox du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, ce qui conduit à l'augmentation du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

L'encombrement stérique du phosphore (vu sa capacité à se lier à quatre atomes d'oxygène) gêne l'accès de l' O_2 au réseau ce qui impacte la capacité de stockage d'oxygène, empêche le processus d'oxydation du CO et la régénération rapide des sites actifs (Ce^{4+}) diminuant ainsi la réactivité du catalyseur [181, 183, 184, 186].

La réactivité du catalyseur est également affectée par la quantité des éléments inorganiques présents. Un excès de ces éléments à la surface du catalyseur entraîne une augmentation de la taille des composés formés comme les carbonates de sodium, Na_2CO_3 qui entravent l'accès aux sites actifs et ralentissent leurs régénérations [187, 188].

I.5.2. Effet des composés oxygénés

I.5.2.1. Effet sur la formation et l'oxydation des suies

Les composés oxygénés présents ou ajoutés en tant qu'additifs au carburant suscitent un intérêt significatif en raison de leur influence sur diverses propriétés telles que l'indice de cétane, la densité et la viscosité du carburant, ainsi que leur capacité à augmenter la teneur en oxygène. Ces paramètres peuvent affecter le délai d'inflammation et la répartition spatiale du carburant dans la chambre de combustion améliorant ainsi la qualité de la combustion et la formation des suies. Cela s'explique par la pénétration des atomes d'oxygène dans les zones riches en combustible et consommant les précurseurs de la suie [189]. L'additif composé d'ester par exemple, aide à réduire les émissions en raison de sa composition riche en oxygène. Les exemples les plus courants d'additifs à base de composés esters sont l'acétate de 2-éthoxyéthyle (AEE), l'acétate de 2-méthoxyéthyle (AME), le monoacétate d'éthylèneglycol (EGM), etc [190].

D'après N. Palazzo et al. [189], les additifs oxygénés ont montré une capacité à abaisser la température d'oxydation des suies de 20 à 70 °C par rapport à celle rapportée lors de l'oxydation des suies d'un Diesel sans additif.

C.S. McEnally et al. [191], ont examiné la propension à la formation des suies en imprégnant le carburant par 1000 ppm de divers composés oxygénés dont des alcools, des éthers, des aldéhydes et des cétones dans des conditions de laboratoire. Leur étude a révélé que la propension à la formation de suies diminue légèrement en présence de groupe carbonyle. Ce groupe réduit cette propension en rompant la chaîne carbonée. Ils ont également rapporté que les aldéhydes et les cétones se révèlent plus efficaces que les alcools et les éthers pour réduire la formation de suies.

Lemaire et al. [192], ont étudié l'impact de l'ajout dans le Diesel de divers composés oxygénés tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones et les esters sur la formation des suies. Leurs résultats montrent que tous ces composés réduisent la propension à former de la suie en particulier, les esters suivis par les aldéhydes, les cétones et enfin les alcools.

I.5.2.2. Effet sur l'oxydation d'autres polluants

L'impact de la présence des composés oxygénés n'a pas été étudié en présence d'autres polluants comme le CO, le NO et les hydrocarbures (HC). Cependant, selon M. Hazlett et al. [193], ont rapporté que les composés oxygénés tel que l'acétaldéhyde, formés dans la phase

intermédiaire de l'oxydation du C_3H_6 peuvent s'accumuler à la surface du catalyseur. Cette occupation des sites actifs peut réduire l'efficacité du catalyseur à oxyder les autres polluants. L'effet de ces composés oxygénés sur la durée de vie des catalyseurs et leur réactivité n'a pas été étudié.

I.6.Orientations de notre recherche

Cette thèse porte sur l'étude de la réactivité du support seul ($CeZrO_2$) ainsi que deux catalyseurs à base d'or, synthétisé par deux méthodes distinctes (dépôt-précipitation et réduction chimique) dans le traitement des émissions des échappements Diesel et Biodiesel. L'objectif est d'examiner la réactivité des catalyseurs vis-à-vis des composés gazeux (CO , NO , C_3H_6) tant individuellement qu'en mélange ainsi que l'oxydation du noir de carbone (NC) sous différents mélange gazeux (O_2 , $NO+O_2$ et NO_x+O_2). Nous cherchons à comprendre l'effet des catalyseurs sur ces réactions tout en prenant en compte l'influence de l'eau, d'éléments inorganiques (sodium et phosphore) ainsi que l'acétaldéhyde (CH_3CHO). A ce jour, ces éléments ne sont pas suffisamment explorés, en particulier leurs interactions avec l'oxyde mixte de cérium et de zirconium seul. Aussi, le catalyseur à base d'or, synthétisé par la méthode de réduction chimique, reste très peu étudié dans l'oxydation des gaz et des suies dans les conditions mentionnées. Ces aspects soulignent l'importance de ce travail de thèse.

I.7. Références

- [1] S. C. Gad, Diesel Fuel, Third Edit., vol. 2. Elsevier, 2014.
- [2] “De quoi se composent les carburants automobiles ?-Total.fr.” <https://www.total.fr/mes-deplacements/tout-savoir-sur-les-carburants-total/composition-des-differents-carburants>.
- [3] “Diesel, gazole, essence, fioul... c’est quoi la différence? | Le HuffPost.” https://www.huffingtonpost.fr/2018/11/14/Diesel-gazole-essence-fioul-cest-quoi-la-difference_a_23589180.
- [4] G. Corro , A. Flores, F. Pacheco-Aguirre, U. Pal, F. Bañuelos, A. Ramirez and A. Zehe, Fuel, vol. 250, pp. 17–26, 2019.
- [5] M. Huth and A. Heilos, Woodhead Publishing Limited, pp. 635-684, 2013.
- [6] C. Song, Tylor & Francis, CRC press, p.316, 2000.
- [7] A. Zerboni, T. Rossi, R. Bengalli, T. Catelani, C. Rizzi, M. priola, S. Casadei, P. Mantecca., Environment. Pollution., vol. 297, p. 118767, 2022.
- [8] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, and D. Kumari, Fuel, vol. 253, pp. 60–71, 2019.
- [9] K. Guizouarn, Oil seeds & fats Crops and lipids, vol. 27, p. 11, 2020.
- [10] “Biodiesel Benefits - Pacific Biodiesel.” <https://www.BioDiesel.com/BioDiesel-benefits>.
- [11] N. Soo-Young, Green Energy and technology. 2019.
- [12] S. Shorot and K. Gaurav, Environmental Science and Pollution Research, vol. 5, pp. 345–347, 2019.
- [13] M. Tabatabaei and M. Aghbashlo, Biofuel and Biorefinery Technologies. vol. 8, 2019.
- [14] D. Kour, K. L. Rana, N. Yadav and A. N. Yadav, Biofuel and Biorefinery Technologies, p. 1-50, 2019.
- [15] J. L. Aleman-Ramirez, J. Moreira, S. Torres-Arellano, A. Longoria, P. U. Okoye, and P. J. Sebastian, Fuel, vol. 284, p. 118983, 2021.
- [16] J. He, H. Zhang, W. Wang, P. Yao, Y. Jiao, J. Wang and Y. Chen, Environmental Science and pollution Research, vol. 28, pp. 26018-26029, 2021,
- [17] E. Dobrzyńska, M. Szewczyńska, M. Pośniak, A. Szczotka, B. Puchałka, and J. Woodburn, Environmental Pollution., vol. 259, 2020.
- [18] S. Sharma, P. Singh, B. A. Almohammadi, B. Khandelwal, and S. Kumar, Fuel Processing Technology., vol. 208, p. 106413, 2020.
- [19] S. Ding and Y. Liu, Fuel, vol. 260, p. 116382, 2020.
- [20] F. Delachaux, “Étude de la faisabilité d’un procédé d’adsorption gaz-

- solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs Diesel en espaces confinés Florine Delachaux To cite this version : HAL Id : tel-02104487 soutenance,” 2019.
- [21] S. M. Corrêa and G. Arbilla, *Atmospheric Environment.*, vol. 42, pp. 769–775, 2008.
- [22] M. Lapuerta, O. Armas, and J. Rodríguez-Fernández, *Progress in Energy and Combustion Science.*, vol. 34, pp. 198–223, 2008.
- [23] “Normes euros d'émissions de polluants pour les véhicules lourds - Véhicules propres | Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires.” <https://www.ecologie.gouv.fr/normes-euros-demissions-polluants-vehicules-lourds-vehicules-propres>.
- [24] D. Padayachee, A. S. Mahomed, S. Singh, and H. B. Friedrich, *Molecular Catalysis.*, vol. 464, pp. 1–9, 2019.
- [25] S. Royer and D. Duprez, *Chem Cat Chem*, vol. 3, pp. 24–65, 2011.
- [26] M. Grenier, Irsst, [Online]. Available: <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-436.pdf>, p. 29, 2005.
- [27] U. States, United States Environ. Prot. Agency, p. 118, 2002.
- [28] M. I. Toral del Río, "An analysis of the influence of phosphorus poisoning on the exhaust emission after-treatment systems of light-duty diesel vehicles", Université de Nelson Mandela Métropolitain, soutenue en 2008.
- [29] B. Wolkenar, S. Schönebaum, P. Mauermann, P. Dittmann, S. Pischinger, and U. Simon, *Topics in Catalysis*, vol. 62, pp. 376–385, 2019.
- [30] C. D. Rakopoulos, D. T. Hountalas, T. C. Zannis, and Y. A. Leventis, *SAE International.*, p. 724, 2004.
- [31] J. M. Solomon, S. Pachamuthu, J. J. Arulanandan, N. Thangavel, and R. Sathyamurthy, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, pp. 32229–32238, 2020.
- [32] <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/diesel-fuel-tech-review.pdf>, pp. 1–70, 1998,
- [33] O. Armas, A. Gomez, and M. D. Gardenas, *Energy & Fuels*, vol. 34, pp. 6168–6180, 2009.
- [34] G. Vohra, V. Kumar, H. Singh, and R. Sham, *International Journal of Engineering and Technology.*, vol. 13, pp. 1076-1094, 2020.
- [35] K. Hamasaki, E. Kinoshita, H. Tajima, K. Takasaki and D. Morita, *Comodia*, pp. 410–416, 2001.
- [36] S. Frédéric and G. Paul, *SAE Transactions.* vol. 104, pp. 1-7, 1995.
- [37] N. . Jida, J. . Hetet, and P. Chesse, *International Journal of Environment Ecology Eng.*, vol. 14, pp. 145–149, 2020.

- [38] W. Shangguan, G. Zou, and Z. Jiang, Springer Singapor, pp.1-128, 2019.
- [39] V. Arunkumar, K. Krishnamurthy, C. Maheswari, B. Meenakshipriya, and R. Vinoth, *Measurement and Control*, vol. 52, pp. 1095–1101, 2019.
- [40] P. Verma, M. Jafari, E. Pickerring, Y. Guo, S. Stevanovic, R. Brown, and Z. Ristovski., *Australasian Fluid Mechanics Society*, 2018.
- [41] Y. Lyu and U. Olofsson, *Journal of Aerosol Science*, vol. 148, p. 105610, 2020.
- [42] V. A. Likhanov and A. A. Anfilatov, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, vol. 862, 2020.
- [43] K. Liu, J. Yu, Y. Li, X. Yan, D. Bai, X. Liao, Z. Zhou, Y. Gao, X. Yang and L. Li, *Advanced Materials Technologies.*, vol. 4, pp. 1–7, 2019.
- [44] M. Commodo, K. Kaiser, G. D. Falco, P. Minutolo, F. Schulz, A. D'Anna and L. Gross., *Combustion and Flame*, vol. 205, pp. 154–164, 2019.
- [45] X. Wang, Q. Jin, L. Wang, S. Bai, H. Mikukčić, M. Vujanović and H. Tan., *Journal of Environmental Management.*, vol. 239, pp. 306–315, 2019.
- [46] H. Ge, Z. Ye, and R. He, *J. Environmental Sciences*, vol. 79, pp. 74–80, 2019.
- [47] T. Haller, C. Rentenberger, J. C. Meyer, L. Felgitsch, H. Grothe, and R. Hitzenberger, *Atmospheric Measurement Techniques*, pp. 1–34, 2019.
- [48] J. Hwang, C. Bae, C. Patel, T. Gupta, and A. K. Agarwal, *Air pollution and Control*, pp. 45–55, 2018.
- [49] Z. Zhang, J. Hu, D. Zhang, G. Jia, B. Zhang, and S. Wang, *Fuel Processing Technology*, vol. 254, p. 108046, 2024.
- [50] H. J. Kwon, J. H. Baik, Y. T. Kwon, I. Nam, and S. H. Oh, *Chemical Engineering Journal*, vol. 141, pp. 194–203, 2008.
- [51] C. S. Park, J. H. Lee, E. J. Jeong, S. H. Lee, and K-Y Lee, *Poster*, pp. 1–2.
- [52] N. Zouaoui, M. Labaki, and M. Jeguirim, *Comptes Rendus Chimie.*, vol. 17, pp. 672–680, 2014.
- [53] M. Jeguirim, V. Tschamber, J. F. Brilhac, and P. Ehrburger, *Fuel*, vol. 84, pp. 1949–1956, 2005.
- [54] O. A. Shromova, N. M. Kinnunen, T. A. Pakkanen, and M. Suvanto, *RSC Advances*, vol.7, pp. 46051–46059, 2017.
- [55] P. V. Snytnikov, V. A. Sobyenin, V. D. Belyaev, P. G. Tsyrlunikov, N. B. Shitova, and D. A. Shlyapin, *Applied Catalysis A General*, vol. 239, pp. 149–156, 2003.
- [56] M. Daté and M. Haruta, *Journal of Catalysis*, vol. 201, pp. 221–224, 2001.
- [57] M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, and M.

- Haruta, *Catalysis Today*, vol. 72, pp. 89–94, 2002.
- [58] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, pp. 2129–2132, 2004.
- [59] G. Mridul, K. Mohan, C. S. Benjamin, and K. C. Daniel, *Université de West Virginia*, p. 158, 2008.
- [60] T. Wagner and M. L. Wyszynski, *Journal of Automobile Engineering*, vol. 210, pp. 109-122, 1996.
- [61] R. Ballesteros, E. Monedero, and J. Guillén-flores, *Atmospheric Environment*, vol. 45, pp. 2690–2698, 2011.
- [62] N. W. Cant and W. K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, no. 19, pp. 2914–2921, 1971.
- [63] M. J. Hazlett and W. S. Epling, *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 401–410, 2021.
- [64] “L’Euro 6 s’impose chez les utilitaires - Berger Location.” <https://www.bergerlocation.fr/actualite/l-euro-6-s-impose-chez-les-utilitaires-388.html> (accessed May 19, 2024).
- [65] Neha, R. Prasad, and S. Vir Singh, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 103627, 2020.
- [66] A. F. Chiffey, J. B. Goodwin, J. Leeland and F. Moreau, *Patent n. Us 10,821,401 B2*, 2020.
- [67] A. P. E. York and A. Tsolakis, *Science and Technology*, pp. 1–7, 2010.
- [68] S. U. Essa, *International Journal of Research and Analytical Reviews*, no. February, vol.8, pp. 769-772, 2021,
- [69] P. qiang Tan, C. yang Cao, Z. yuan Hu, and D. ming Lou, *Chemical Engineering Journal.*, vol. 375, p. 122110, 2019.
- [70] “DPF filter-Kailong High Technology.” <https://www.kailongglobal.com/product/dpf-filter> (accessed May 21, 2024).
- [71] “How the Diesel Particulate Filter Works - autoevolution.” <https://www.autoevolution.com/news/how-the-Diesel-particulate-filter-works-90866.html>.
- [72] L. Piotr, S. Pawel, Y. Xuehua, Z. Zhen, S. Zbigniew, and K. Andrzej, *ACS Catalysis*, vol. 13, pp. 3395–3418, 2023.
- [73] M. Klaus and T. Helmut, *Handbook of Diesel engine*. 2010.
- [74] “AECC - Catalysts - From oxidation catalysts to three-way catalysts.” <https://www.aecc.eu/emissions-control-technology/catalysts>.
- [75] J. H. Lee, D. Y. Jo, J. W. Choung, C. H. Kim, H. C. Ham, and K. Y. Lee, *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 403, p. 124085, 2021.

- [76] K. Kumar, N. Kumar, and H. Singh, *International Journal of Advance Research And Innovative Ideas In Education*, vol. 3, pp. 1197–1202, 2017.
- [77] S. Sun, C. Jin, W. He, G. Li, H. Zhu, and J. Huang, *Journal of Environmental Management*, vol. 305, no. September 2021, p. 114383, 2022.
- [78] M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S. A. C. Carabineiro, and M. Konsolakis, *RSC Advances*, vol. 7, pp. 6160–6169, 2017.
- [79] E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-Lope and E. Rodriguez-Castellon, *Applied Catalysis B : Environmental.*, vol. 129, pp. 556–565, 2013.
- [80] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, and G. Lu, *Catalysis Science and Technology*, vol. 6, pp. 897–907, 2016.
- [81] N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, D. Lozano-Castelló, and A. Bueno-López, *DYNA*, vol. 79, pp. 114–121, 2012.
- [82] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, and J. Liu, *Chinese Journal of Catalysis.*, vol. 40, pp. 1438–1487, 2019.
- [83] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas., *WoodHead Publishing*, pp. 121-139, 2018.
- [84] Y. U. E. Mei, C. U. I. Meisheng, Z. Na, L. Zhiqi, and H. Xiaowei, *Journal of Rare Earths*, vol. 31, no. 3, pp. 251–256, 2013.
- [85] S. Ivanov, *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*, vol. 2, pp. 163-238 , 2012.
- [86] H. Dong and G. M. Koenig Jr, *CrystEngComm journal*, 2020.
- [87] V. Khorramshahi and F. Safari, *Semiconductors and Semimetals*, vol. 113, pp. 27–62, 2023.
- [88] R. Dorey, *Micro and Nano Technologies*, pp. 35–61, 2011.
- [89] A. D. Li and W. C. Liu, *Woodhead Publishing*, pp. 108–158, 2010.
- [90] M. D’Arienzo, R. Scotti, B. Di Credico, and M. Redaelli, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 177, pp. 477-540, 2017.
- [91] E. Yilmaz and M. Soylak,. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*. pp.375-413, 2019.
- [92] D. Bokov, A. T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. J. Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev and E. Kianfar, *Advances in Materials Science and Engineering.*, 2021.
- [93] M. A. Azam and M. Mupit, *Carbon Nanomaterials-based Sensors*, pp. 15–28, Jan. 2022.
- [94] P. Teles Aragão Campos, J. P. Vieira Lima, D. R. De Queiroz Silva, C. F. Oliveira, S. C. L. Dias, and J. A. Dias, *RSC Advances*, vol. 10, pp. 27428–

- 27438, 2020.
- [95] N. V Vlasenko, P. I. Kyriienko, O. I. Yanushevskaya, K. V Valihura, and S. O. Soloviev, *Catalysis Letters*, vol. 150, pp. 234-242, 2019.
- [96] B. Levasseur, A. M. Ebrahim, and T. J. Bandosz, *Langmuir*, vol. 27, pp. 9379–9386, 2011.
- [97] W. Wang, R. Guo, W. Pan, and G. Hu, *J. Rare Earths*, vol. 36, pp. 588–593, 2018.
- [98] T. Na, J. Liu, S. Chenna, P. A. Crozier, Y. Li, A. Chen and W. Shen, *Journal of The American Chemical Society*, vol. 134, pp. 1-4, 2012.
- [99] S. Chayaporn, C. Thunyaratchatanon, and A. Luengnaruemitchai, *Research on Chemical Intermediates*, vol. 46, pp. 4173–4192, 2020.
- [100] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan, and G. Jiang, *Journal of Catalysis*, vol. 287, pp. 13–29, 2012.
- [101] E. Aneggi and A. Trovarelli, *Catalysts*, vol. 10, pp. 1–13, 2020.
- [102] H. Li, M. Shen, J. Wang, H. Wang, and J. Wang, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 4. pp. 1477–1486, 2020.
- [103] J. Liu, H. Wang, W. Zhang, J. Gao, Q. Yu, J. Ke, and L. Wang, *Fuel*, vol. 349, p. 128657, 2023.
- [104] G. B. Della Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenuti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. Poletto and F. Bernardi, *Applied Surface Science*, vol. 422. pp. 1102–1112, 2017.
- [105] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda and M. Sugiura, *Catalysis Today*, vol. 74, pp. 225–234, 2002.
- [106] Z. Wu, M. Li, and S. H. Overbury, *Journal of Catalysis*, vol. 285, no. 1, pp. 61–73, 2012.
- [107] J. M. Dobrosz-Gómez, I.; Gómez-García, M.-Á.; Rynkowski, *Catalysts*, vol. 10, 2020.
- [108] A. Hagemeyer and A. Volpe Jr, *Catalysts : Materials*, pp. 158–165, 2005.
- [109] T. Kropp and M. Mavrikakis, *Journal of Catalysis*, vol. 377, pp. 577–581, 2019.
- [110] S. Stefa, M. Lykaki, V. Binas, P. K. Pandis, V. N. Stathopoulos, and M. Konsolakis, *Applied Sciences*, vol. 10, pp. 1–13, 2020.
- [111] G. Ferré, “Étude des propriétés dynamiques du catalyseur Pt / CeO₂,” Université, L. U. Claude, B. Lyon, and É. D. N. Ed, 2021.
- [112] B. Liu, W. Li, W. Song, and J. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp. 16045–16059, 2018.
- [113] S. T. Daniells, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Catalysis Letters*, vol. 100, pp. 39–47, 2005.

- [114] M. Moses-Debusk, M. Yoon, L. F. Allard, D. R. Mullins, Z. Wu, X. Yang, G. Veith, G. M. Stocks and C. K. Narula, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 34, pp. 12634–12645, 2013.
- [115] J. Saavedra, C. J. Pursell, and B. D. Chandler, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 10, pp. 3712–3723, 2018.
- [116] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, and R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, vol. 222, pp. 32–40, 2004.
- [117] M. A. Debeila, R. P. K. Wells, and J. A. Anderson, *Journal of Catalysis*, vol. 239, no. 1, pp. 162–172, 2006.
- [118] J. Saavedra, C. Powell, B. Panthi, C. J. Pursell, and B. D. Chandler, *Journal of Catalysis*, vol. 307, pp. 37–47, 2013.
- [119] M. Monai, T. Montini, C. Chen, E. Fonda, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, *ChemCatChem*, vol. 7, pp. 2038–2046, 2015.
- [120] F. Liang, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, G. Wang, and J. Wang, *Catalysis Letters*, vol. 126, no. 3–4, pp. 353–360, 2008.
- [121] M. Wang, P. Ma, Z. Wu, S. Chu, Y. Zheng, Z. Zhou and W. Weng, *Applied Surface Science*, vol. 599, p. 153897, 2022.
- [122] R. Monner Jhon and W. Keulks George, *Journal of Catalysis*, vol. 66, pp. 51–66, 1981.
- [123] W. Chen, X. Wang, and S. Xu, *Chemical Engineering Journal*, vol. 460, no. 2, p. 141801, 2023.
- [124] J. Yu, Z. Si, L. Chen, X. Wu, and D. Weng, *Applied Catalysis B : Environment and Energy*, vol. 163, no. x, pp. 223–232, 2015.
- [125] J. G. Buchanan, N. A. Hughes, F. J0 McQuillin and G. A. Swan, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, vol. VII, pp. 1–91, 1965.
- [126] V. Karnojitzky, *Russian Chemical Reviews*, vol. 50, pp. 1693-1717, 1981.
- [127] Gérard Dupuis, Nov. 2016.
<https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/carbon.htm>
- [128] S. Ma, Y. Li, R. Su, J. Wu, L. Xie, J. Tang, X. Wang, J. Pan, Y. Wang, Q. Shi, G. Liao and C. Xu, *Processes*, vol. 11, pp. 1–11, 2023.
- [129] Neha, R. Prasad and S. V. Singh, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 103945, 2020.
- [130] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, and P. Gilot, *Carbon*, vol. 39, pp. 2247–2268, 2001.
- [131] J. Luo, X. Zhu, Z. Zhong, G. Chen, Y. Hong, and Z. Zhou, *Molecules*, vol. 29, pp. 1–14, 2024.
- [132] J. Oi-uchisawa, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, and A. Obuchi, *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 44, pp. 207–215, 2003.

- [133] A. Raj, G. R. da Silva, and S. H. Chung, *Combust. Flame*, vol. 159, pp. 3423–3436, 2012.
- [134] S. Ahmed, M. H. Back, and J. M. Roscoe, *Combustion and Flame*, vol. 70, no. 1, pp. 1–16, 1987.
- [135] C. S. Park, M. W. Lee, J. H. Lee, E. J. Jeaong, S. H. Lee, J. W. Choung, C. H. kim, H. C. Ham and K-Y. Lee, *Molecular Catalysis*, vol. 474, p. 110416, 2019.
- [136] B. Jin, Y. Wei, Z. Zhao, J. liu, Y. Li, R. Li, A. Duan and G. Jiang, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, pp. 1629–1641, 2017.
- [137] Z. Li, W. Zhang, Z. Chen, and Q. Jiang, *Environmental Pollution*, vol. 264, no. 2, p. 114708, 2020.
- [138] A. Strzelec, R. L. V. Wal, T. N. Thompson, T. J. Toops, and C. S. Daw, *Topics in Catalysis*, vol. 59, no. 8–9, pp. 686–694, 2016.
- [139] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 51, pp. 9–19, 2004.
- [140] A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, and D. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 319–328, 2000.
- [141] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J-Y. Kim, J. Z. Larese and A. Maiti, *Chemical Physics Letters*, vol. 330, pp. 475–483, 2000.
- [142] W. Zhang, X. Niu, L. Chen, F. Yuan, and Y. Zhu, *Nature Publ. Gr.* pp. 1–10, 2016.
- [143] Y. Gao, X. Wu, S. Liu, D. Weng, and R. Ran, *Catalysis Surveys from Asia* vol. 22, pp. 230–240, 2018.
- [144] B. R. Stanmore, V. Tschamber, and J. F. Brilhac, *Fuel*, vol. 87, pp. 131–146, 2008.
- [145] N. Guillén-Hurtado, A. Garcia-Garcia, and A. Bueno-Lopez, *Journal of Catalysis*, vol. 299, pp. 181–187, 2013.
- [146] P. Olivier and C. Marie, *Sciences fondamentales| Nanosciences et nanotechnologies*, 2011.
- [147] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catalysis Reviews*, vol. 41, pp. 319–388, 2011,
- [148] P. Saikia, A. T. Miah, B. Malakar, and A. Bordoloi, *Indian Journal of Materials Science*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015.
- [149] S. J. Amina and B. Guo, *International Journal of Nanomedicine*, vol. 15, pp. 9823–9857, 2020.
- [150] Md. A. R. Khan, M. S. Al Mamun, md. A. Habib, A.B.M. N. Islam, Md. Mahiuddin and M. Hosna Ara, *Results in Chemistry*, vol. 4, p. 100478, 2022.

- [151] E. D. O. Jardim, S. Rico-francés, F. Coloma, E. V Ramos-fernández, J. Silvestre-albero, and A. Sepúlveda-escribano, *Applied Catalysis A, General*, vol. 487, pp. 119–129, 2014.
- [152] A. E. F. Oliveira, C. Arnaldo, M. A. C. Resende, and L. F. Ferreira, *Analytica*, vol. 4, pp. 250–263, 2023.
- [153] J. M. Rynkowski and D.-G. I, *Annales UMCS Section AA (Chemia)*, vol.14 , pp. 198-217, 2009.
- [154] H. Yazid, R. Adnan, S. A. Hamid, and M. A. Farrukh, *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 34, pp. 639–650, 2010.
- [155] M. Sankar, Q. He, R. V. Engel, M. A. Sainna, A. J. Logsdail, and G. J. Hutchings, *Chemical Reviews*, vol. 120, pp. 3890-3938, 2020.
- [156] A. A. Fonseca, J. M. Fisher, D. Ozkaya, M. D. Shannon, and D. Thompsett, *Topics in Catalysis*, vol. 44, pp. 223–235, 2007.
- [157] Y. Yi-Cheun, C. Brian, and M. R. Vincent, *Nanoscale*, vol. 4, pp. 1871–1880, 2012.
- [158] I. Hammami, N. M. Alabdallah, and A. Al, *Journal of King Saud University - Science*, vol. 33, 2021.
- [159] K. Sun, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, pp. 1608–1618, 2016.
- [160] T. A. BAKER, “ADSORPTION ON GOLD: EFFECTS ON SURFACE MORPHOLOGY AND REACTIVITY,” HARVARD UNIVERSITY, 2009.
- [161] J. L. C. Fajín, M. N. D. S. Cordeiro, and J. R. B. Gomes, *Chemical Physics Letters*, vol. 503, pp. 129–133, 2011.
- [162] H. Hassan, P. Sharma, M. R. Hasan, S. Singh, D. Thakur, and J. Narang, *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 5, pp. 375–390, 2022.
- [163] S. Yazdani, A. Daneshkhah, A. Diwate, H. Patel, J. Smith, O. Reul, R. Cheng, A. Izadian and A. R. Hajrasouliha, *ACS Omega*, vol. 6, pp. 16847-16853 2021.
- [164] L. F. De Freitas, G. Henrique, and C. Varca, *Nanomaterials*, vol. 8, p.939, 2018.
- [165] A. Aboukaïs, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. Labaku, R. Cousin and E. Abi-Aad, *The Scientific World Journal*, vol. 2013, p. 1-6, 2013.
- [166] L. Guo, P-P. Du, X-P Fu, C. Ma, J. Zeng, R. Si, Y-Y. Huang, C-J. Jia, Y-W. Zhang and C-H. Yan, *Nature Communications*, vol. 7, pp. 1–8, 2016.
- [167] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, C. Xu, J. gao, H. He and X. wang, *Energy and Environmental Science*, vol. 4, no. 8, pp. 2959–2970, 2011.
- [168] W. Grünert, D. Großmann, H. Noei, M-M. Pohl, I. Sinev, A. De Toni, Y. Wang and M. Muhler, *A Journal of the German Chemical Society*, vol. 53

- , pp. 3245–3249, 2014.
- [169] F. Moreau, G. C. Bond, and A. O. Taylor, *Journal of Catalysis*, vol. 231, pp. 105–114, 2005.
- [170] N. Masoud, T. Partsch, K. P. De Jong, and P. E. De Jongh, *Gold Bulletin*, vol. 52, pp. 105–114, 2019.
- [171] J. H. Carter, X. Liu, Q. He, S. Althahban, E. Nowicka, S. J. Freakley, L. Niu, D. J. Morgan, Y. Li, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, S. Golunski, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *A Journal of Gesellschaft Deutscher Chemiker*, vol. 56, pp. 16037–16041, 2017.
- [172] S. Ivanova, C. Petit, and V. Pitchon, *Gold Bulletin*, vol. 89, pp. 3–8, 2006.
- [173] J. Gaálová and P. Topka, *Catalysts*, vol. 11, pp. 1–22, 2021.
- [174] J. Engel, S. Francis, and A. Roldan, *Phys Chem Chem Physics.*, vol. 21, pp. 19011–19025, 2019.
- [175] M. Comotti, W. Li, B. Spliethoff, and F. Schüth, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 917–924, 2006.
- [176] J. Schobing, V. Tschamber, A. Brillard, and G. Leysens, *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 226, pp. 596–607, 2018.
- [177] P. Anguita, J. M. García-Vargas, F. Gaillard, E. Iojoiu, S. Gil, and A. Giroir-Fendler, *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, no. March, pp. 333–342, 2018.
- [178] E. M. Iwanek, L. F. Liotta, S. Williams, and L. Hu, *Catalysts*, vol. 688, p. 10, 2020.
- [179] E. M. Iwanek, L. F. Liotta, S. Williams, L. Hu, H. Ju, G. Pantaleo, Z. Kaszukur, D. W. Kirk, W. Patkowski and M. Glinski, *Catalysts*, vol. 12, no. 5, 2022.
- [180] H. Zhang, J. He, S. Li, E. E. Iojoiu, M. E. Galvez, H. Xiong, P. Da Costa and Y. Chen, *Fuel Processing Technology*, vol. 199, p. 106293, 2020.
- [181] L. Xu, G. Guo, D. Uy, A. E. O'Neill, W.H. Weber, M.J. Rokosz and R.W. McCabe, *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 50, pp. 113–125, 2004.
- [182] P. H. Ho, J. Shao, D. Yao, W. Di, D. Creaser, and L. Olsson, *Chemical Engineering Journal*, vol. 468, p. 143548, 2023.
- [183] Q. Liu, J. Mi, X. Chen, S. Wang, J. Chen, and J. Li, *Chemical Engineering Journal*, vol. 423, p. 130228, 2021.
- [184] C. Larese, F.C. Galisteo, M. L. Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M. Furio and R. F. Ruiz, *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 40, pp. 305–317, 2003.
- [185] S. Singh, T. Dosani, A. S. Karakoti, A. Kumar, S. Seal, and W. T. Self, *Biomaterials*, vol. 32, pp. 6745–6753, 2011.

-
- [186] I. M. Marín and A. Auffrant, *Eur. Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2018, no. 15, pp. 1634–1644, 2018.
- [187] Y. Yang, H. Zhang, H. Ma, W. Qian, Q. Sun, and W. Ying, *Fuel*, vol. 326, p. 125090, 2022.
- [188] X. Zhu, M. Shen, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, *Journal of Catalysis*, vol. 278, pp. 123–132, 2011.
- [189] N. Palazzo, L. Zigan, F. J. T. Huber, and S. Will, *Energies*, vol. 14, p. 147, 2020.
- [190] C. Kumar, K. B. Rana, B. Tripathi, and A. Nayyar, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 22475–22498, 2018.
- [191] C. S. Mcenally and L. D. Pfefferle, *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 2498–2503, 2011.
- [192] R. Lemaire, D. Lapalme, and P. Seers, *Combustion and Flame*, vol. 162, pp. 3140–3155, 2015.
- [193] M. J. Hazlett and W. S. Epling, *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 401–410, 2021.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Table des matières

II.1. Méthodes de synthèse des catalyseurs	59
II.1.1. Synthèse du support (CeZrO ₂) par co-précipitation	59
II.1.2. Catalyseurs à base d'or	60
II.1.2.1. La méthode de dépôt-précipitation (Au/CeZrO ₂ -DP)	60
II.1.2.2. La réduction chimique (Au/CeZrO ₂ -RC)	61
II.1.3. Dépôt des éléments inorganiques	62
II.2. Conditionnement des échantillons par traitement hydrothermal	63
II.3. Etude de la réactivité des catalyseurs	63
II.3.1. Dispositif expérimental	63
II.3.1.1. Dispositifs d'injection des gaz	64
II.3.1.2. Dispositif d'injection et de captage d'eau	64
II.3.1.3. Réacteur et four	65
II.3.1.4. Dispositif d'analyse	65
II.4. Conditions opératoires	65
II.4.1. Oxydation des gaz	65
II.4.2. Oxydation du Noir de Carbone (NC)	66
II.5. Méthodes de calculs	68
II.5.1. Conversion des réactifs gazeux	68
II.5.1.1. Vitesse spécifique d'oxydation des gaz	69
II.5.2. Conversion du Noir de carbone (NC)	69
II.5.2.1. Vitesse d'oxydation du noir de carbone	70
II.5.2.2. Sélectivité en CO ₂	71
II.6. Techniques de caractérisation	71
II.6.1. La physisorption de diazote	71
II.6.2. Détermination de la masse Volumique apparente (ρ)	71
II.6.3. Diffraction de rayons X (DRX)	72
II.6.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	72
II.6.5. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	72
II.6.6. Réduction à température programmée sous H ₂ (RTP)	73
II.6.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	73
II.7. Références	75

Ce chapitre présente dans un premier temps les méthodes de synthèse des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde mixte de zirconie et cérium étudiés au cours de ce travail. Les dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisations utilisées dans l'objectif d'améliorer la compréhension des phénomènes intervenant dans l'oxydation catalytique des suies et de différents composés gazeux dans des conditions proches de celles rencontrées dans un échappement Diesel ou Biodiesel, seront ensuite présentées.

II.1. Méthodes de synthèse des catalyseurs

II.1.1. Synthèse du support (CeZrO_2) par co-précipitation

Le support catalytique à base d'oxyde mixte de cérium et de zirconium CeZrO_2 , composé de 80% et 20% en masse de CeO_2 et de ZrO_2 respectivement, a été synthétisé par la méthode de co-précipitation à T_{amb} en utilisant les sels précurseurs de nitrates correspondants ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fourni par Alfa Aesar) et ($\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fourni par Sigma Aldrich) (**figure II.1**).

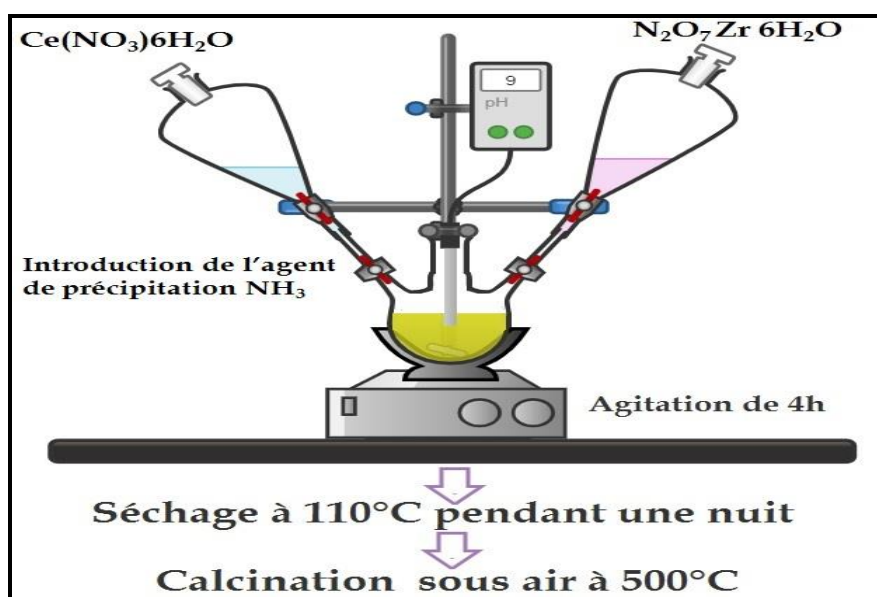
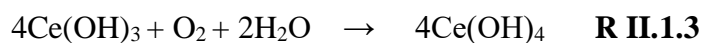


Fig II.1. Mode de synthèse du support catalytique (CeZrO_2) par co-précipitation.

Pour préparer ce support d'oxyde mixte, 12g de nitrate de cérium et 2,34 g de nitrate de zirconium ont été dissous dans 400 ml d'eau distillée. Cette solution a été agitée pendant 30 minutes pour s'assurer que les sels soient bien dissous. La précipitation a été obtenue en ajoutant progressivement une solution d'ammoniaque (NH_4OH de 33%) (fournisseur Carl Roth) jusqu'à ce que le pH atteigne 9. La durée de l'agitation était de 4h. La réaction chimique peut être illustrée et expliquée suivant [1,2] :



Le produit fini a été filtré puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée. Le filtrat a ensuite été séché à 100 °C à l'étuve pendant 24 heures puis calciné sous air à 500 °C pendant 5 heures avec une rampe de montée en température de 3°C/min.

II.1.2. Catalyseurs à base d'or

Afin d'étudier l'effet du mode de synthèse des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde mixte de cérium et zirconium, précédemment préparé, dans l'oxydation des suies et des composés gazeux, deux méthodes de synthèse ont été appliquées :

- La méthode de dépôt-précipitation. Ce catalyseur sera par la suite nommé Au/CeZrO₂-DP.
- La méthode de réduction chimique. Ce catalyseur sera par la suite nommé Au/CeZrO₂-RC.

Les catalyseurs ont été préparés pour avoir une teneur de 2% en or sur le support (CeZrO₂). L'acide tétrachloroaurique (III) hydraté (HAuCl₄·xH₂O fourni par Thermo Scientific, Au 49% min, cas 27988-77-8) a été choisi comme sel précurseur.

II.1.2.1. La méthode de dépôt-précipitation (Au/CeZrO₂-DP)

Pour ce faire, 0,086g d'acide tétrachloroaurique (III) hydraté a été dissout dans 800 ml d'eau distillée à 70°C. La solution a été maintenue sous agitation. 2 g de support (CeZrO₂) ont ensuite été ajoutés à cette solution en une seule fois et le tout a été laissé sous agitation pendant 20 minutes. Le pH de la solution a ensuite été ajusté à 12 en ajoutant 50 ml d'ammoniaque (solution à 33%). La solution a été maintenue sous agitation durant 20 min supplémentaires. Le précipité obtenu a été filtré puis lavé avec une quantité excessive d'eau distillée. Afin de s'assurer que le lavage a permis l'élimination des ions chlorure, des tests au AgNO₃ ont été régulièrement effectués sur les eaux de lavage. L'absence de formation de précipité blanc de AgCl dans ces eaux a permis de valider le protocole de lavage. Pour terminer, le précipité a été séché une nuit à l'étuve à 110°C puis calciné sous air à 350°C durant 3h avec une rampe

de montée en température de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le produit fini a été broyé et stocké à l'abri de la lumière [3,4].

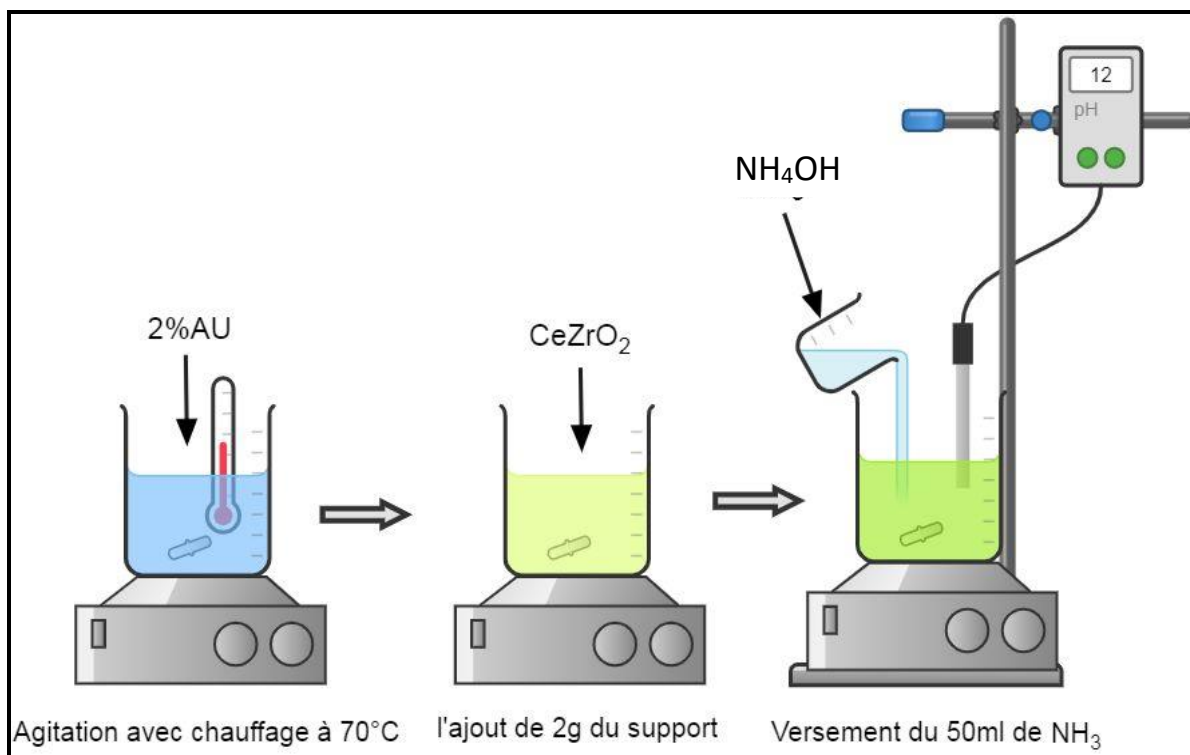


Fig II.2. Mode de synthèse du catalyseur par la dépôt-précipitation.

II.1.2.2. La réduction chimique (Au/CeZrO₂-RC)

Cette méthode se base sur la réduction des ions d'or du sel précurseur en or métallique (**Fig II.3**). 0.086g d'acide tétrachloroaurique (III) hydraté a été ajouté à une solution de 416 ml de l'eau distillé pour atteindre une concentration de 10^{-3} M en présence de l'alcool polyvinylique (PVA) (rapport massique Au/PVA de 1,5/1) sous une agitation de 30 min. La réduction de l'or a été ensuite réalisée en ajoutant progressivement une solution du tétrahydruroborate de sodium (NaBH₄) (rapport molaire Au/NaBH₄ de 1/5) avec une seringue. La solution a été maintenue sous agitation pendant 6h à température ambiante. Le produit fini a été ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à 110°C pendant 24h avant d'être calciné sous air à 350°C pendant 4h avec une rampe de montée en température $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le produit fini a été broyé puis stocké à l'abri de la lumière [5-7].

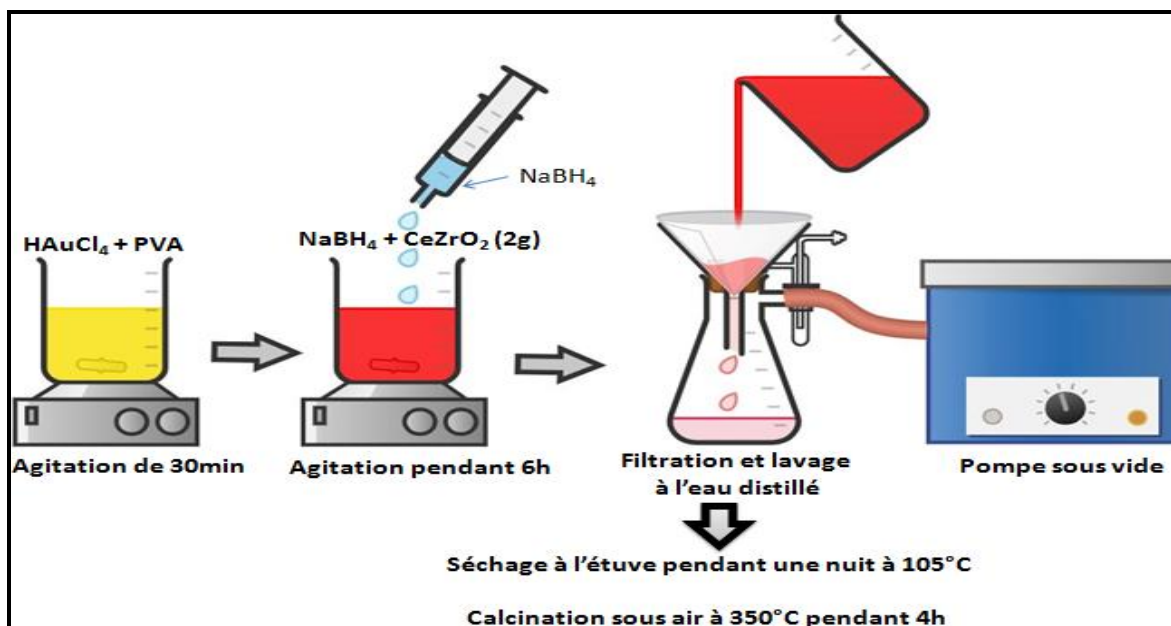


Fig II.3. Mode de synthèse du catalyseur par la méthode réduction chimique.

II.1.3. Dépôt des éléments inorganiques

Pour étudier l'impact de la présence d'éléments inorganiques dans l'échappement Biodiesel, une imprégnation des catalyseurs par du sodium ou du phosphore a été réalisée. Pour ce faire, une solution aqueuse de chaque sel précurseur de nitrates de sodium (NaNO₃, Fluka) ou de phosphate d'ammonium ((NH₄)₂HPO₄, Fluka)) est utilisée. L'imprégnation des catalyseurs est effectuée par voie liquide. Les teneurs massiques en sodium et en phosphore imprégné sont respectivement de 1,6% et 5,6%.

La quantité adéquate de chaque sel a été placée dans un bécher contenant 10 ml d'eau distillée et agité pendant 10 minutes pour en assurer la dissolution du sel. Ensuite, 1g du catalyseur a été ajouté à chaque bécher, suivi d'une agitation de 30 minutes. Après évaporation sur plaque chauffante et sous agitation, le solide est placé à l'étuve (110°C) durant une nuit. Les catalyseurs ont ensuite été calcinés sous air à 350°C durant 2h.

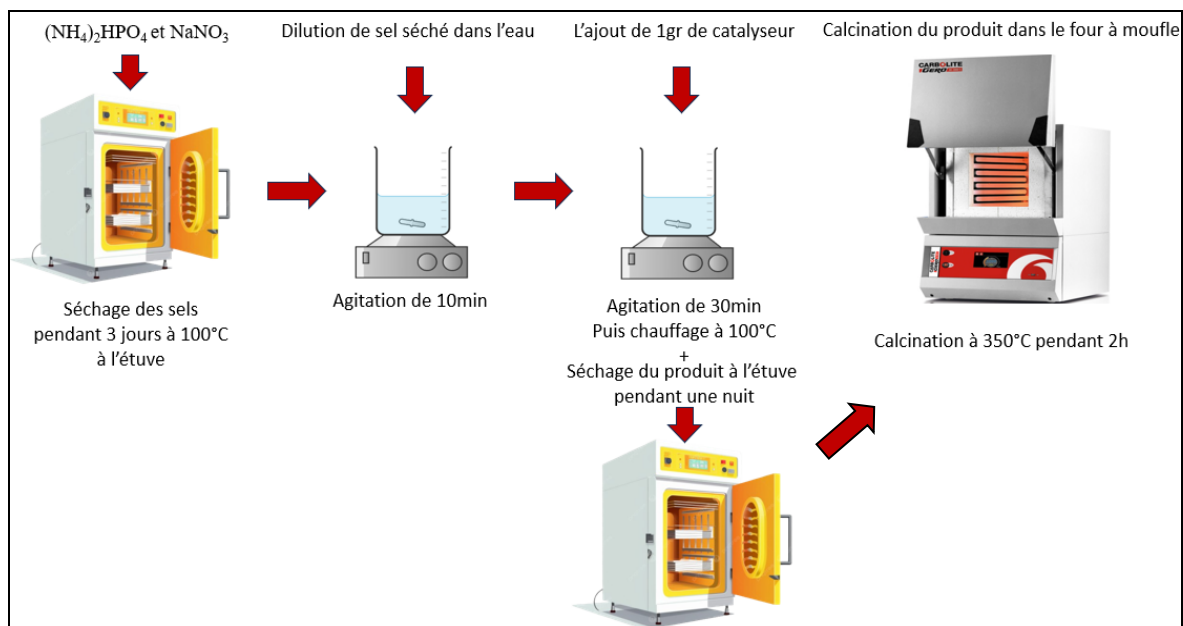


Fig II.4. Mode de dépôt des éléments inorganiques.

Les catalyseurs obtenus sont nommés comme suit : Na/CeZrO₂, P/CeZrO₂, Na/Au/CeZrO₂-méthode et P/Au/CeZrO₂-méthode.

II.2. Conditionnement des échantillons par traitement hydrothermal

Avant tout test d'oxydation, les catalyseurs à base d'or ont été stabilisés par traitement hydrothermal sous air. Pour ce faire le catalyseur a été placé dans un réacteur à lit fixe traversé et chauffé à 110°C sous flux d'air (60NI/h). A cette température, 5% de vapeur d'eau ont été ajoutés à l'effluent gazeux et la température du four a été portée à 500°C pendant 6 heures [8].

II.3. Etude de la réactivité des catalyseurs

II.3.1. Dispositif expérimental

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un banc expérimental doté d'un réacteur à lit fixe traversé à pression atmosphérique. L'objectif étant de travailler à l'échelle du laboratoire dans des conditions similaires à celles que l'on trouve dans le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) ou les filtres à particules (FAP). Le banc expérimental est présenté ci-dessous :

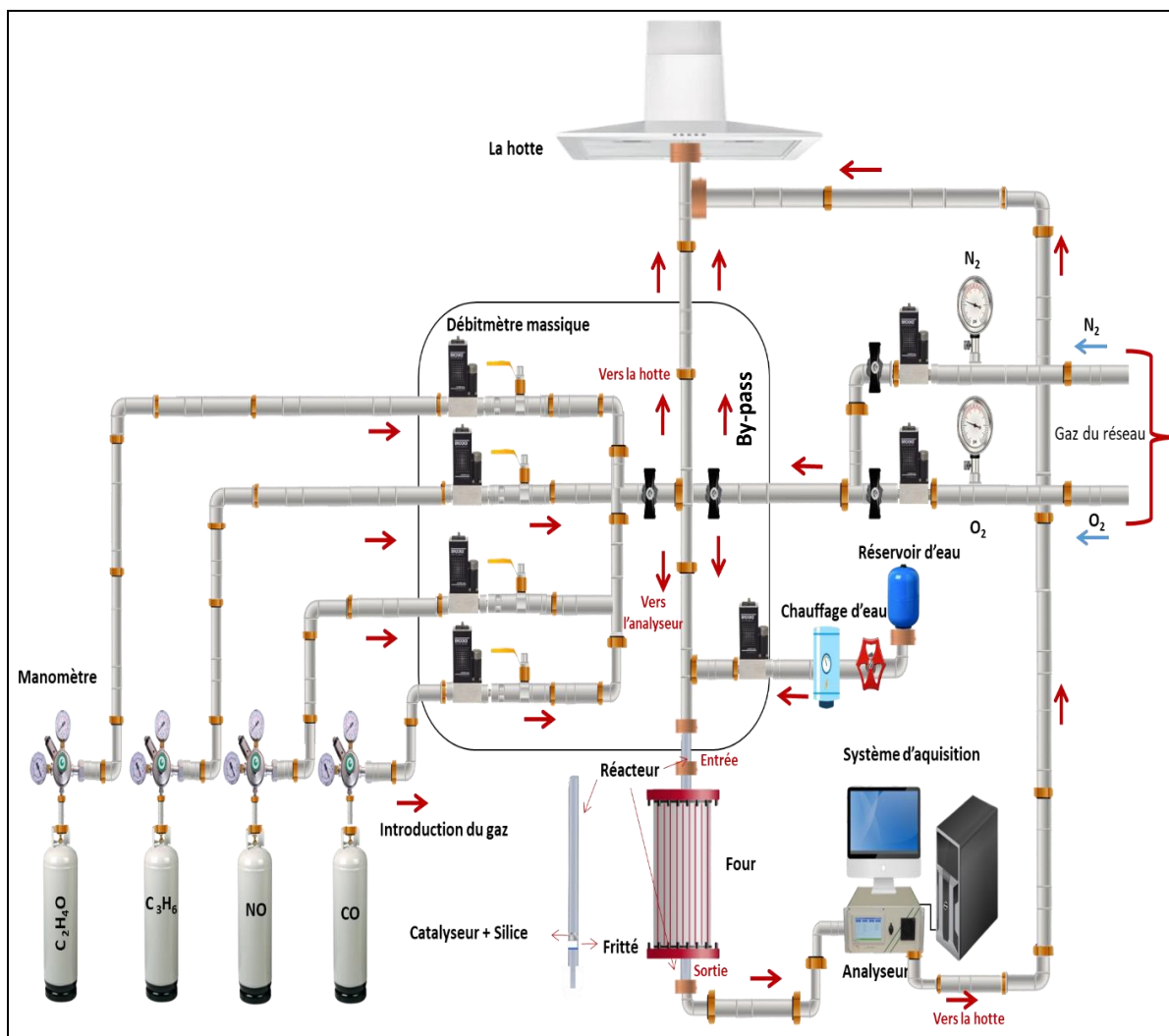


Fig II.5. Schéma du montage expérimental.

II.3.1.1. Dispositifs d'injection des gaz

L'introduction des gaz se fait par l'intermédiaire de bouteilles de composition fixe et connue, dont le débit d'arrivée est contrôlé par des débitmètres massiques BROOKS de type S et Delta II. Ces débitmètres sont commandés par ordinateur via une console de contrôle aveugle (Serv'Instrument, SI 0272). Le gaz de fond de travail est l'azote.

Un système de conduite de gaz (by-pass) permet de préparer les mélanges gazeux sans passer par le réacteur. Cette voie est également utilisée pour l'étalonnage des analyseurs.

II.3.1.2. Dispositif d'injection et de captage d'eau

L'introduction de l'eau se fait par l'intermédiaire d'un débitmètre massique (Brooks Flomega 5881) et d'un évaporateur. Un flux d'azote assure le transport de la vapeur d'eau dans une

ligne chauffée à 100°C vers le pré-mélangeur en verre situé en amont du réacteur qui permet le mélange eau-gaz réactionnels, ce dernier étant chauffé à plus de 100 °C.

En sortie du réacteur, pour éviter l'endommagement des analyseurs par la condensation de l'eau présente dans l'effluent gazeux, un condenseur à effet Pelletier est utilisé afin d'éliminer l'eau en sortie du réacteur.

II.3.1.3. Réacteur et four

Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire en quartz de 16 mm de diamètre interne contenant un fritté en silice fondue. La petite porosité du fritté permet le dépôt du catalyseur et le passage des gaz. Le réacteur est positionné verticalement au centre du four électrique tubulaire de la marque PEKLY. Deux thermocouples K, placés dans le réacteur, permettent le suivi de la température de part et d'autre du fritté du réacteur au cours de l'expérience. Il a été vérifié en amont des expérimentations que le fritté du réacteur, et donc l'échantillon, se trouve dans une zone isotherme du four. Enfin, un capteur de pression de gamme 0 - 200 mbar (Keller PR-41X) permet, par un suivi en continu, de détecter de possibles anomalies de surpression dans le réacteur liées, par exemple, à un bouchage du fritté au cours de la réaction.

II.3.1.4. Dispositif d'analyse

Un analyseur CO/CO₂ et NO/NO₂ (EMERSON-Rosemount Xstream) doté d'un capteur IR est placé en sortie du réacteur, permet la mesure des oxydes de carbone et d'azote. Cet appareil nécessite un étalonnage hebdomadaire et est sensible à l'eau. L'installation d'un condenseur à effet Pelletier en amont est donc obligatoire afin d'éviter d'endommager l'appareil. Son incertitude de mesure est de 10 ppm pour le CO₂ et de 5 ppm pour les NO_x et le CO.

II.4. Conditions opératoires

II.4.1. Oxydation des gaz

Un mélange de 50 mg de catalyseur et 150 mg de silice (inerte) est introduite dans le réacteur. Le débit total du gaz injecté dans le réacteur est fixé à 60Nl/h pour tout matériau catalytique étudié. L'effluent gazeux injecté est constitué de 10% O₂ en présence ou absence de 5% H₂O, le tout dilué dans l'azote, auquel est (sont) ajouté(s) le(s) réactif(s) CO, NO, C₃H₆ et/ou CH₃CHO. Les expériences d'oxydation en température programmée (TPO) sont menées en montée en température avec une rampe de 6°C/min de l'ambiante à 700°C ou avant si la

conversion totale est éteinte. Le **tableau II.1** présente les différents types de mélanges gazeux testés.

Tableau II.1. Les différents types de mélanges gazeux utilisé dans l'étude.

Mélange gazeux	[CO] en ppm	[NO] en ppm	[C ₃ H ₆] en ppm	[CH ₃ CHO] en ppm	[O ₂] en %	[H ₂ O] en %
CO+O ₂	300				10	
CO+O ₂ +H ₂ O	300				10	5
NO+O ₂		400			10	
NO+ O ₂ +H ₂ O		400			10	5
C ₃ H ₆ +O ₂			300		10	
C ₃ H ₆ +O ₂ +H ₂ O			300		10	5
CH ₃ CHO+O ₂ /N ₂				100	10	
CH ₃ CHO+O ₂ +H ₂ O				100	10	5
CO+NO+C ₃ H ₆ +O ₂	300	400	300		10	
CO+NO+C ₃ H ₆ +O ₂ + H ₂ O/N ₂	300	400	300		10	5
CO+NO+C ₃ H ₆ + CH ₃ CHO+ O ₂	300	400	300	100	10	
CO+NO+C ₃ H ₆ +O ₂ + CH ₃ CHO+H ₂ O/N ₂	300	400	300	100	10	5

II.4.2. Oxydation du Noir de Carbone (NC)

Pour évaluer l'activité catalytique vis-à-vis de la combustion de la suie Diesel, un noir de carbone commercial (Vulcan 6) a été utilisé comme matériau modèle. Le **tableau II.2** donne la composition élémentaire en masse du noir de carbone Vulcan 6 :

Tableau II.2. Composition élémentaire massique du noir de carbone (Vulcan 6).

Elément	Masses-en (%)
C	95,3
H	0,7
N	<0,3
S	1
O	2,1
Cendres	0
Autres composés	< 0,7

Afin de déterminer la vitesse d'oxydation du noir de carbone, des tests de combustion en oxydation à température programmée (TPO) sont réalisés sous différents flux gazeux avec un débit total de 60 NL/h et une température maximale de 700°C.

Le mélange de noir de carbone (NC) avec le catalyseur est préparé avant introduction dans le réacteur. Pour ce faire, 10mg de NC et 50 mg de catalyseur sont broyés dans un mortier pendant 4 min, de sorte à réaliser un contact fort entre ces deux matériaux. Le mélange NC/catalyseur ainsi obtenu est ensuite mélangé à la spatule avec 150 mg de silice (SiO_2) jusqu'à obtenir un mélange homogène. L'ensemble NC/catalyseur/silice est ensuite introduit dans le réacteur. L'ajout de la silice (inerte) permet d'éviter tout emballement de réaction durant l'expérience. Il permet également d'éviter le bouchage des pores du fritté et d'obtenir une épaisseur de lit optimale. La **Figure II.6** schématise la préparation du mélange NC/catalyseur/ SiO_2 .

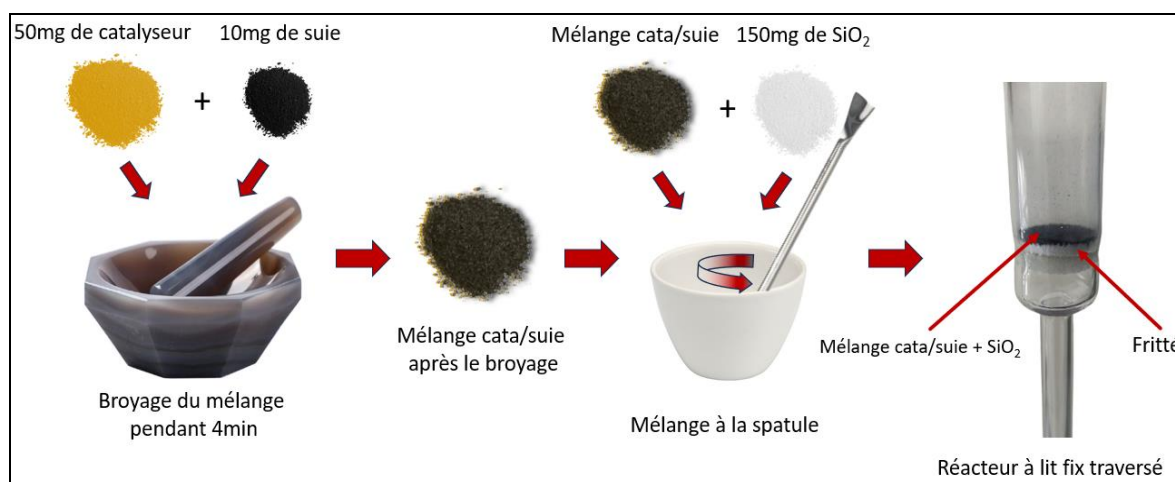


Fig II.6. La condition du mélange du NC/Catalyseur.

Afin de déterminer l'impact des différents oxydants dans l'effluent gazeux sur la réaction d'oxydation des suies, plusieurs mélanges seront testés. Ces derniers sont décrits dans le **tableau II.3**, l'eau est toujours injectée à 110°C .

Tableau II.3. Les différents mélanges gazeux utilisés dans l'oxydation du NC.

Mélange gazeux	[NO] en ppm	[NO ₂] en ppm	[O ₂] en %	[H ₂ O] en %
O ₂			10	
O ₂ +H ₂ O			10	5
NO+O ₂	400		10	
NO+O ₂ +H ₂ O	400		10	5
NO+NO ₂ +O ₂	200	200	10	
NO+NO ₂ +O ₂ + H ₂ O	200	200	10	5

II.5. Méthodes de calculs

Dans cette section sont présentées les équations utilisées pour calculer les différents résultats, en particulier la conversion, les vitesses d'oxydation et la sélectivité.

II.5.1. Conversion des réactifs gazeux

Le suivi des émissions en CO et CO₂ permet de déterminer en temps réel la consommation en réactif (CO, C₃H₆, CH₃CHO ou NO). Le calcul de la conversion (X) se fait ainsi :

- **Pour CO**

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_0} \cdot 100$$

Où [CO]₀ est la concentration initial et [CO]_t est la concentration à un moment t.

- **Pour C₃H₆**

$$X_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{CO} + \text{CO}_2]_t}{3[\text{C}_3\text{H}_6]_0} \cdot 100$$

Où [CO+CO₂]_t sont les concentrations du CO et CO₂ à un moment t et [C₃H₆]₀ est la concentration injectée de propylène.

- **Pour CH₃CHO**

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{[\text{CO} + \text{CO}_2]_t}{2[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} \cdot 100$$

Où [CO+CO₂]_t sont les concentrations du CO et CO₂ à un moment t et [CH₃CHO]₀ est la concentration de l'acétaldehyde injecté.

- **Pour NO :**

$$X_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_0 - [\text{NO}]_t}{[\text{NO}]_0} \cdot 100$$

Où [NO]₀ est la concentration initial et [NO]_t est la concentration à un moment t.

- **Pour le mélange gazeux**

$$X_{COx} = \frac{[CO + CO_2]_t - [CO]_{inject \acute{e}}}{[COx]_{total} - [CO]_{inject \acute{e}}} \cdot 100$$

Où $[CO+CO_2]_t$ sont les concentrations du CO et CO₂ à un moment t auquel on soustrait la quantité de CO injectée en continue.

$[COx]_{total}$ est la concentration qu'on peut avoir lorsque la conversion du mélange est totale. Elle sera égale à 1200 ppm pour le MD (Mélange Diesel) et 1400 ppm pour le MBD (Mélange BioDiesel).

II.5.1.1. Vitesse spécifique d'oxydation des gaz

La vitesse de conversion des gaz est calculée à partir des émissions de CO et CO₂ en la rapportant au gramme d'or.

$$V_{sp\acute{e}/gAu} = \frac{([CO]_t + [CO_2]_t) \cdot Dv}{3600 \cdot V_m \cdot m_{Au}} \text{ (}\mu\text{mol/s.gAu)}$$

Où m_{Au} est la masse réelle d'or calculée à partir du pourcentage d'or dans chaque catalyseur :

$$m_{Au} = \%Au \cdot m_{cata}$$

Dv : est le débit volumique total en NI/h

V_m : est le volume molaire 22.4(l/mol)

II.5.2. Conversion du Noir de carbone (NC)

Avant de calculer la conversion on calcule d'abord la masse de noir de carbone consommé et restante :

- **La masse du carbone consommée à l'instant "t" (m_c)**

$$m_c = (n_{CO} + n_{CO_2}) \cdot M_C \text{ (mg/s)}$$

Où :

m_c : est la masse du carbone consommé en (mg/s)

M_C : est la masse molaire du carbone 12000 en (mg.mol⁻¹)

- **La masse du carbone restante à l'instant "t" (m_r)**

$$m_r = m_{c_{ini}} - m_c \text{ (mg/s)}$$

Où :

m_r : est la masse du carbone restante en (mg/s)

m_{Cini} : est la masse initiale de carbone introduite en (mg)

m_{C_c} : est la masse du carbone consommé en (mg/s)

- **La conversion du noir de carbone :**

$$X_C = \frac{100 - (100 \cdot m_{C_{r t}})}{m_{C ini}}$$

Où :

X_C : est la conversion en (%)

m_{Cini} : est la masse initiale de carbone introduite en (mg)

$m_{C_{r t}}$: est la masse du carbone restante en (mg/s) à l'instant t

II.5.2.1. Vitesse d'oxydation du noir de carbone

Le suivi des émissions en CO et CO₂ permet de déterminer en temps réel la consommation en carbone et ainsi la vitesse d'oxydation des suies. Cette dernière, exprimée en (mg/s), se calcule suivant la formule :

$$V_{oxy} = \frac{([CO]_t + [CO_2]_t) \cdot Dv \cdot M_C}{10^6 \cdot 3600 \cdot V_m} \text{ (mg/s)}$$

Où :

V_{oxy} : est la vitesse d'oxydation en (mg/s)

X_{CO} et X_{CO_2} : sont les concentrations du CO et CO₂ en (ppm)

Dv : est le débit volumique total en NI/h

M_C : est la masse molaire du carbone 12000 en (mg/mol)

V_m : est le volume molaire 22,4 (l/mol)

- **La vitesse d'oxydation spécifique**

La vitesse d'oxydation spécifique du carbone s'obtient en divisant la vitesse d'oxydation par la masse de carbone initialement introduite dans le réacteur :

$$V_{spé} = \frac{([CO]_t + [CO_2]_t) \cdot Dv}{3600 \cdot V_m \cdot m_{C ini}} \text{ (}\mu\text{mol/s. gini)}$$

Où :

m_{Cini} : est la masse de noir de carbone initialement introduite dans le réacteur

- La vitesse d'oxydation spécifique par gramme d'or

La vitesse spécifique d'oxydation du noir de carbone par gramme d'or s'obtient en divisant la vitesse d'oxydation spécifique par la masse d'or imprégnée sur le support.

$$V_{\text{spé/gAu}} = \frac{([\text{CO}]_t + [\text{CO}_2]_t) \cdot D_V}{3600 \cdot V_m \cdot m_{\text{Au}}} \text{ (}\mu\text{mol/s.gAu)}$$

Où :

m_{Au} : est la masse d'or présente sur le catalyseur.

II.5.2.2. Sélectivité en CO_2

La sélectivité en CO_2 est calculée selon :

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_t}{([\text{CO}]_t + [\text{CO}_2]_t)} \cdot 100$$

II.6. Techniques de caractérisation

Nous avons mené plusieurs caractérisations physico-chimiques afin de déterminer les propriétés structurales et texturales des matériaux synthétisés.

II.6.1. La physisorption de diazote

La surface spécifique (S_{BET}) indique la totalité de la surface par unité de masse du produit qui est accessible aux atomes et aux molécules. Elle permet également de connaître la texture des matériaux testés (poreux ou bien non poreux) et d'identifier leur nature (microporeux, mésoporeux et macroporeux) en fonction du type d'isotherme produit. Cette technique est basée sur l'approche Brunauer-Emmet-Teller (BET). La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) a par ailleurs été utilisée pour calculer le diamètre de pores et le volume des pores de chaque échantillon. Avant tout processus de mesure, les matériaux sont soumis à un dégazage de 6 heures à 350 °C sous vide. Un appareil de type ASAP MICROMERITICS 2020 a été utilisé pour effectuer ces analyses.

II.6.2. Détermination de la masse Volumique apparente (ρ)

La masse volumique apparente des échantillons a été calculée à l'aide d'une capsule calibrée de volume bien déterminé (taille 2, $V = 0,37 \text{ cm}^3$), suivant cette formule:

$$\rho = \frac{m \text{ échantillon}}{V \text{ gélule}}$$

Avec: m échantillon : la masse de l'échantillon (g)

V gélule : le volume de la gélule

II.6.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique permettant de déterminer la nature des phases cristallines d'un matériau solide. Cette analyse permet également de mettre en évidence le diamètre moyen des particules d'or dans le catalyseur via la loi de Scherrer. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre (X'Pert Pro de marque PANalytical) en mode réflexion et équipé d'un tube cuivre ($K\alpha = 0,1542 \text{ nm}$, 45kV et 40mA), d'un détecteur linéaire PIXcel (longueur active = $3,347^\circ$ en 2θ). Ces analyses ont été effectuées à l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Cette technique permet également d'estimer la taille des particules en mesurant la largeur angulaire à mi-hauteur des raies observées. Elle offre ainsi la possibilité d'établir une corrélation avec d'autres méthodes, telles que la microscopie électronique. La taille moyenne des grains (t) est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$t = \frac{k\lambda}{\epsilon \cos \Theta}$$

où :

λ : est la longueur d'onde.

ϵ : est la largeur angulaire à mi-hauteur des raies, avec : $\epsilon = \Delta(2\Theta)/2$, exprimée en radians.

Θ : est l'angle de bragg.

k : est la constante de Scherrer ($k=0,9$)

II.6.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est mise en œuvre pour déterminer la taille des particules d'or supportées et leur distribution sur le support pour les catalyseurs supportés (Au/CeZrO₂). Les mesures ont été réalisées à l'IS2M à l'aide d'un appareil JEOL ARM-200 CFEG équipé d'un filament LaB6 à 200 kV.

II.6.5. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique d'analyse élémentaire qui nécessite que l'analyte soit à l'état d'atomes libres. Pour cela, l'échantillon (préalablement

transformé en aérosol par l'appareil) est porté à haute température entre 2000 et 3000 °C. La flamme est générée par la combustion d'un mélange de gaz (air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène). Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie provient d'une lampe à cathode creuse, qui émet un spectre lumineux spécifique de l'élément à analyser : une analyse multi-élémentaire nécessite donc plusieurs lampes.

Avant de pouvoir analyser un échantillon, ce dernier doit subir une étape de minéralisation. Cette étape permet de dissoudre les minéraux et d'éliminer les matières organiques pouvant provoquer des interférences. Elle consiste à ajouter un mélange d'acides forts à l'échantillon avant de le passer au four à micro-ondes. Pour les catalyseurs étudiés dans ce travail, le mélange d'acides est le suivant : 4ml de HCl (37%) et 4ml de H₂SO₄ (96%). La solution est chauffée dans un four à microondes pendant 7 min de la température ambiante à 120°C et suivi d'un palier de 2 min à cette température, puis chauffé de nouveau jusqu'à 220°C durant 30 min. Avant chaque série de mesures, un étalonnage de l'appareil est nécessaire. Pour cela, un blanc (solution de HNO₃ à 5 %) est effectué suivi d'étalons de l'élément à analyser à différentes concentrations afin d'obtenir une courbe d'étalonnage.

Dans cette étude, l'appareil PerkinElmerPinAAcle 900F est utilisée pour déterminer les teneurs en or, sodium et phosphore.

II.6.6. Réduction à température programmée sous H₂ (RTP)

La réduction en température programmée sous H₂ a été utilisée pour examiner la réductibilité des échantillons. Pour cela, les échantillons sont tout d'abord soumis à un prétraitement sous un débit de 50 ml/min de He à 200°C avec une rampe de 6°C/min. Après, retour à la température ambiante sous le flux d'hélium, les échantillons sont portés à une température de 850 °C avec une rampe de 10 °C/min sous un effluent contenant 5 % d'hydrogène dans l'argon avec un débit de 10ml/min en maintenant cette température durant 30 min. Ces analyses ont été effectuées à Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES - Strasbourg).

II.6.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) d'énergie $h\nu$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie : $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$

L'analyse XPS est réalisée à l'aide d'un spectromètre VG SCIENTA SES-2002 équipé d'un analyseur hémisphérique, d'une source RX produisant un rayonnement monochromatique Al $K\alpha_{1,2}$ d'énergie 1486,6 eV. Les électrons émis sont collectés avec un angle de 90° par rapport à la surface (take-off angle) et détectés par l'analyseur travaillant en mode d'énergie d'analyseur constante et une énergie de passage de 100 eV pour les spectres haute résolution (Au4f, Zr3d, Ce3d, C1s et O1s). Les spectres de survol (widescan) sont réalisés avec une énergie de passage de 500eV.

La décomposition des spectres XPS s'effectue avec le logiciel spécifique CasaXPS (version 2.3.18dev1.11), en utilisant des composantes à profil Gaussien-Lorentzien (70%-30%) et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) quasi équivalentes au sein d'un même pic. La composition de surface exprimée en % atomique est déterminée en intégrant l'aire des pics de chaque élément, en tenant compte de la fonction de transmission du spectromètre, du libre parcours moyen des électrons et des facteurs de sensibilité de Scofield relatifs à chaque atome et transition.

II.7. Références

- [1] Y. U. E. Mei, C. U. I. Meisheng, Z. Na, L. Zhiqi, and H. Xiaowei, *Journal of Rare Earths*, vol. 31, pp. 251–256, 2013.
- [2] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, and J. Liu, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 40, pp. 1438–1487, 2019.
- [3] A. Aboukaïs, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. Labaki, R. Cousin and E. Abi-Aad, *The Scientific World Journal*, vol. 2013, 2013.
- [4] A. A. Fonseca, J. M. Fisher, D. Ozkaya, M. D. Shannon, and D. Thompsett, *Topics in Catalysis*, vol. 44, pp. 223–235, 2007.
- [5] M. Chenouf, “Synthèse, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d’or supportées sur argile et sur supports oxydes,” 2020.
- [6] A. K. Samal, T. S. Sreeprasad, and T. Pradeep, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1777–1786, 2010.
- [7] S. Scurti, E. Monti, E. Rodríguez-Aguado, D. Caretti, J. A. Cecilia, and N. Dimitratos, *Nanomaterials*, vol. 11, 2021.
- [8] P. Anguita and E. D. N., “Impact of biofuels on the catalytic oxidation system of diesel vehicles To cite this version : HAL Id : tel-02962098 Impact des biocarburants sur le système d ’ oxydation catalytique des véhicules diesel,” 2020.

Chapitre III

Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Table des matières

III.1. Analyse chimique	77
III.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux	77
III.3. Diffraction des rayons-X (DRX)	80
III.3.1. Analyse du support CeZrO ₂	80
III.3.2. Caractérisation des catalyseurs Au/CeZrO ₂	81
III.3.3. Effet du traitement hydrothermal	82
III.4. Réduction en Température Programmée (RTP)	83
III.5. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)	85
III.5.1. Etude du niveau Au4f	88
III.5.2. Etude du niveau O1s	90
III.5.3. Etude du niveau Ce3d et Zr3d	92
III.6. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	95
III.6.1. Catalyseur Au/CeZrO ₂ -DP	95
III.6.2. Catalyseur Au/CeZrO ₂ -DP (après stabilisation)	98
III.6.3. Catalyseur Au/CeZrO ₂ -RC (après stabilisation)	100
III.7. Discussion des résultats de MET sur les échantillons Au/CeZrO ₂ -DP et Au/CeZrO ₂ -RC	102
III.7.1. Comparaison des résultats entre les catalyseurs Au/CeZrO ₂ -DP et Au/CeZrO ₂ -RC	102
III.8. Références	104

Nous présentons ici, les résultats de la caractérisation physico-chimique des différents catalyseurs CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ frais et contaminés au Na et P. Toutefois certains catalyseurs, ceux qui ont montré les meilleures performances en catalyse, feront l'objet d'une étude beaucoup plus approfondie.

III.1. Analyse chimique

La teneur en or dans les deux catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, est présentée dans le **tableau III.1**. Ces valeurs sont exprimées en pourcentage en poids de catalyseur.

Tableaux III.1. Résultats d'AAS.

Echantillon	$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$	$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$
Au (%)	1,6	1,2

Les teneurs en Au pour les catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ sont un peu plus faible que celles souhaitées lors de l'étape de préparation. Ce résultat peut être attribué à des pertes de matière lors de l'étape de filtration et lavage excessive à l'eau du catalyseur.

III.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

L'évolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour le support CeZrO_2 et après l'ajout de l'or, catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, est représentée sur la figure (III.1).

Nous observons que les trois échantillons montrent une évolution semblable et sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC. En effet ce type d'isotherme a la particularité de présenter des hystérèses que se manifestent par des quantités adsorbées différentes pour même pression relative. De telles courbes sont obtenues lorsque l'adsorbant contient des pores de petit diamètre (mésopores comprennent entre 2-50 nm).

En effet, nous observons sur nos courbes d'isotherme la séparation des courbe adsorption/désorption à une pression relative P/P_0 de 0,4, ceci indique la présence de mésopores de petite taille dans les deux solides [1].

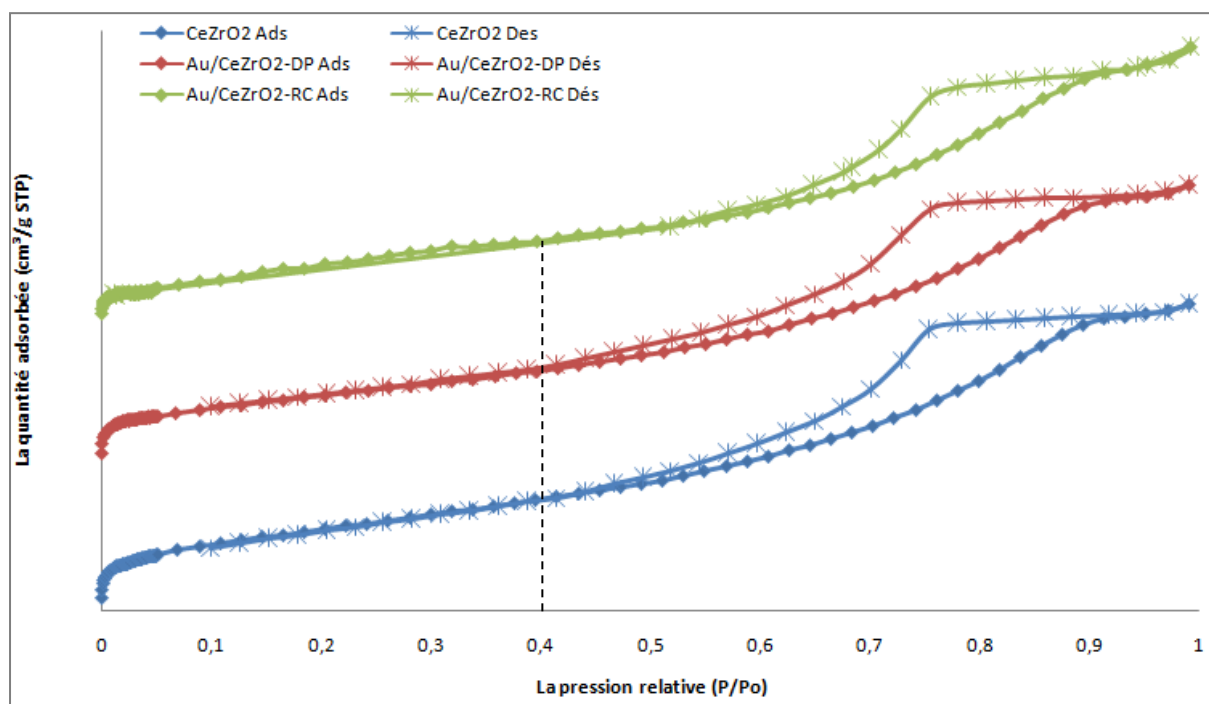


Fig III.1. Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée sur le support et catalyseur.

Dans le **tableau III.2**, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique et du diamètre de pores et du volume poreux de support et des catalyseurs.

Tableau III.2. Surface spécifique, diamètre de pores et volume poreux.

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre de pores BJH (nm)	Volume poreux BJH (cm ³ /g)
CeZrO ₂	101	7,1	0,15
Au/CeZrO ₂ -DP	86	7,2	0,14
Au/CeZrO ₂ -RC	72	8,2	0,14

La surface spécifique de support CeZrO₂ diminue après l'ajout d'or de 101 à 86 m²/g sur Au/CeZrO₂-DP et de 101 à 72 m²/g sur Au/CeZrO₂-RC. La diminution plus prononcée de surface spécifique sur Au/CeZrO₂-RC, peut être reliée à l'ajout de particules d'or dans la porosité de support.

Les résultats du diamètre de pores, calculés suivant le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH), confirment la présence de mésopores de taille entre 7- 8 nm sur tous les solides.

Nous avons examiné la porosité du support et des 2 catalyseurs (**Figure III.2**).

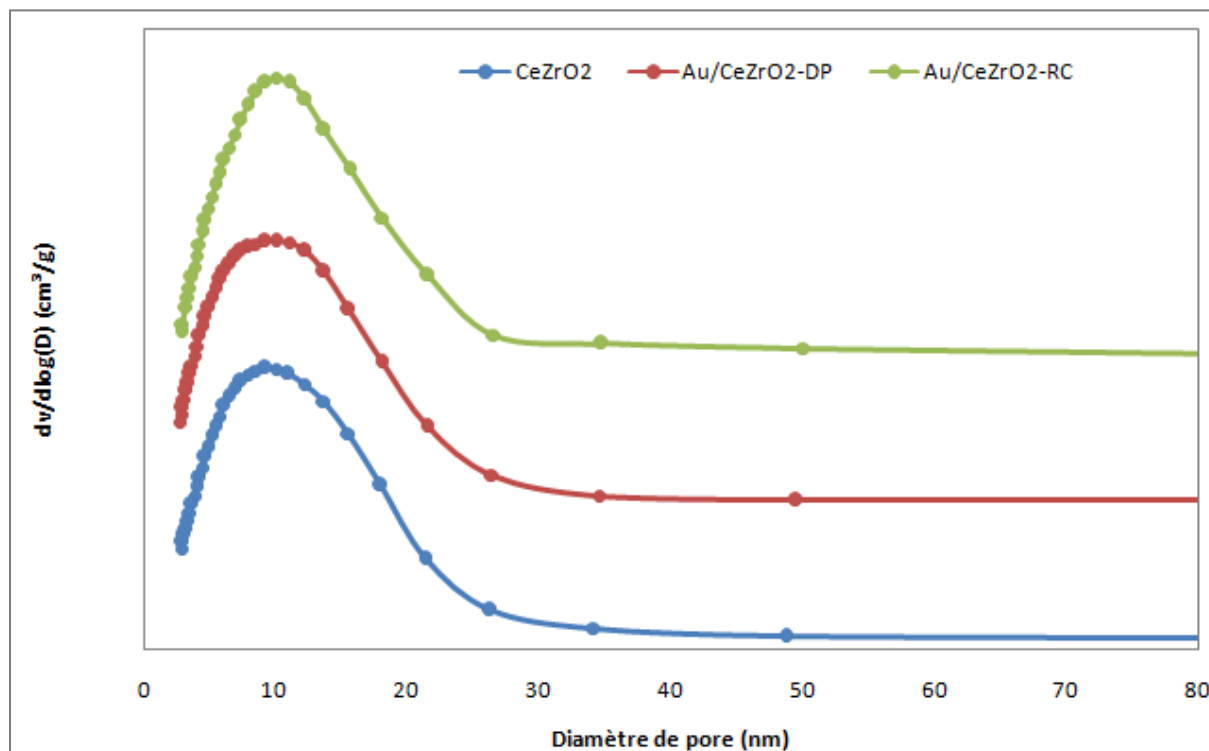


Fig III.2. Distribution des pores sur le support CeZrO_2 et sur catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

Pour le support CeZrO_2 , la distribution des pores montre que la taille de pore varie entre 2,7 et 80nm, cependant, les pores ayant une taille entre 2,7-20 nm représentent le pourcentage le plus élevé de la totalité de la porosité. Après le dépôt de l'or sur le support, aucune variation de distribution de pores n'a été observée, ces résultats confirment, que l'imprégnation du support par l'or n'affecte pas les propriétés texturales de support.

Aussi, nous avons examiné l'effet du dépôt des éléments inorganiques (1,6% Na et 5,6% P en masse) sur les propriétés texturales du support CeZrO_2 , et des deux catalyseurs ($\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$) les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Surface spécifique, diamètre de pores et volume poreux.

Echantillon	Surface BET (m ² /g)	Diamètre de pores BJH (nm)	Volume poreux BJH (cm ³ /g)
CeZrO₂	101	7,1	0,15
Na/CeZrO₂	90	5,4	0,11
P/CeZrO₂	64	5,3	0,07
Au/CeZrO₂-DP	86	7,2	0,14
Na/Au/CeZrO₂-DP	56	5,4	0,08
P/Au/CeZrO₂-DP	30,4	5,6	0,04
Au/CeZrO₂-RC	72	8,2	0,14
Na/Au/CeZrO₂-RC	48,2	5,3	0,07
P/Au/CeZrO₂-RC	31,4	5,7	0,04

Nous observons que l'imprégnation du support et les deux catalyseurs par le sodium ou le potassium, provoque la diminution de leurs surfaces spécifiques, les diamètres de pores ainsi que leurs volumes poreux, ceci est en relation avec le bouchage de pores de support sur ces échantillons après l'imprégnation par les éléments inorganiques. Néanmoins, il apparaît que le phosphore affecte la surface spécifique de façon plus importante en comparaison avec le sodium.

III.3. Diffraction des rayons-X (DRX)

III.3.1. Analyse de support CeZrO₂

La figure III.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxyde mixte CeZrO₂ et du CeO₂. Pour la cérine pure, la structure fluorite cubique f CeO₂ (JCPDS 43-1002) avec les principales raies centrées à 2 θ : 28,5°, 32,9°, 47,4°, 56,2°, 59,2° qui correspondent au plan (111), (200), (220), (311) et (222) de la cérine est confirmée, en accord avec les résultats reportés en littérature [2, 3].

Pour les échantillons à base de support mixte Ce₅₀Zr₅₀O₂, la présence du Zr dans le support provoque un léger déplacement de toutes les raies vers l'angle de diffraction 2 θ plus grands. En effet ces raies de diffractions observées sur le support sont en accord avec la

présence de la phase cristalline de la solution solide cérique-zircone [4]. Ce déplacement est dû au remplacement des cations de Ce^{4+} (0,098 nm de rayon ionique) par des cations de Zr^{4+} de rayons ioniques plus petit (0,084 nm) [5].

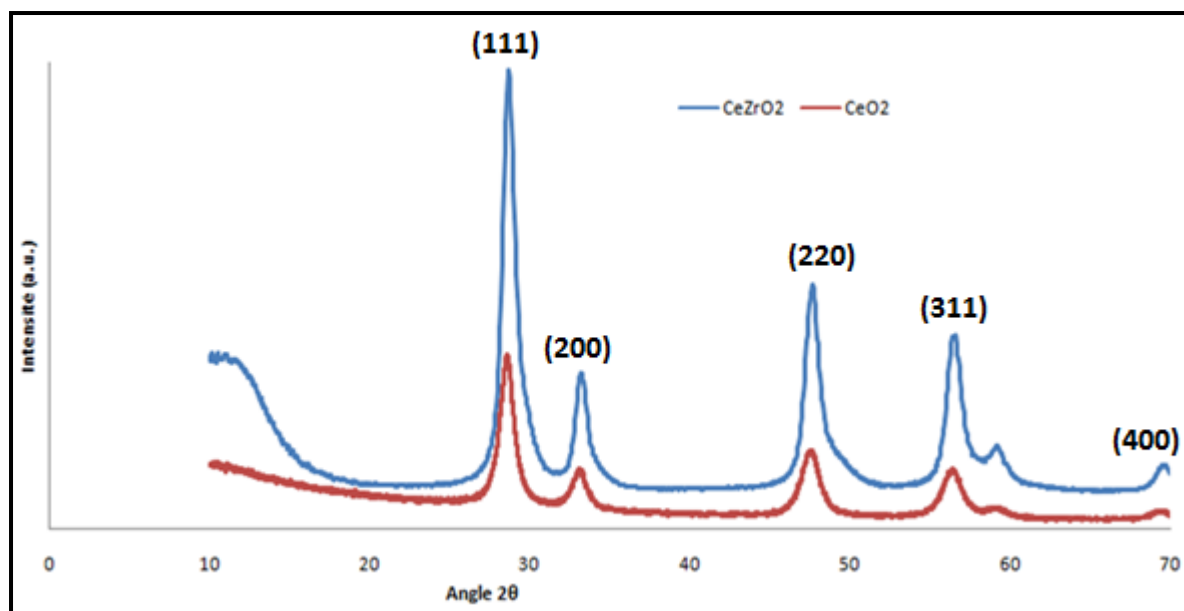


Fig III.3. Diffractogrammes de diffraction des rayons X de $CeZrO_2$ et de CeO_2 .

III.3.2. Caractérisation des catalyseurs Au/ $CeZrO_2$

Les diffractogrammes des Rayons X du support $CeZrO_2$, Au/ $CeZrO_2$ -DP et Au/ $CeZrO_2$ -RC sont présentés dans la **Figure 3**. Il convient de noter qu'après dépôt de l'or sur le support, sa phase cristalline reste stable et ceci quel que soit la méthode de la synthèse.

Nous observons globalement sur les deux catalyseurs, qu'aucune raie correspondant à la phase d'Or ($38,2^\circ$) n'est discernable, ceci confirme la formation de particules d'or de taille inférieure à 4nm.

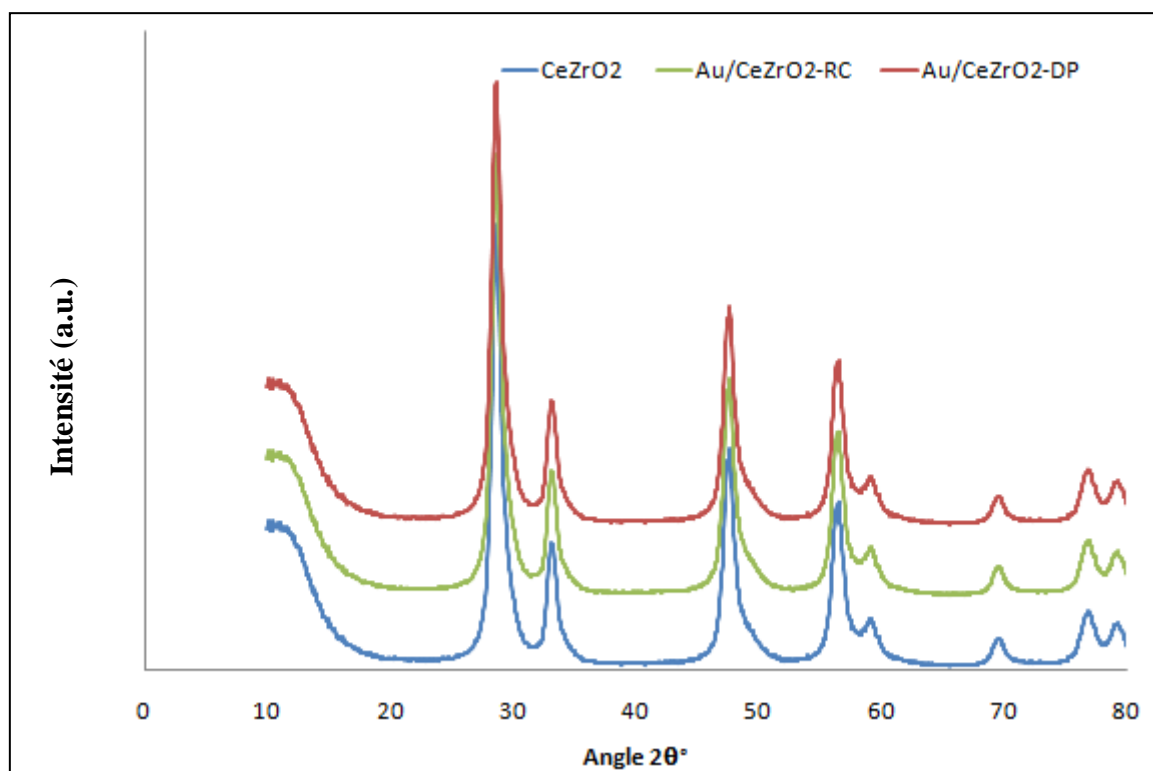


Fig III.4. Diffractogrammes de diffraction des rayons X du CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

La mesure de taille de cristallite de support CeZrO₂ par la formule de Scherrer donne une valeur de **8nm**, ceci confirme que les particules de support sont de taille nanométrique. Cette taille de cristallite de CeZrO₂ reste constante après l'introduction de l'or et ceci quel que soit la méthode de préparation, nous pourrions constater que la structure cristalline ainsi que la taille des cristallites cériine-zircone n'est pas affectée par l'or.

III.3.3. Effet du traitement hydrothermal

Après la stabilisation hydrothermale, le même type de diffractogramme est obtenu pour les deux catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, cependant, sur le spectre enregistré sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, nous observons une raie typique de l'au plan (111) située à 38,2°. L'estimation de taille de particules d'or par la formule Scherrer donne une valeur de 6 nm.

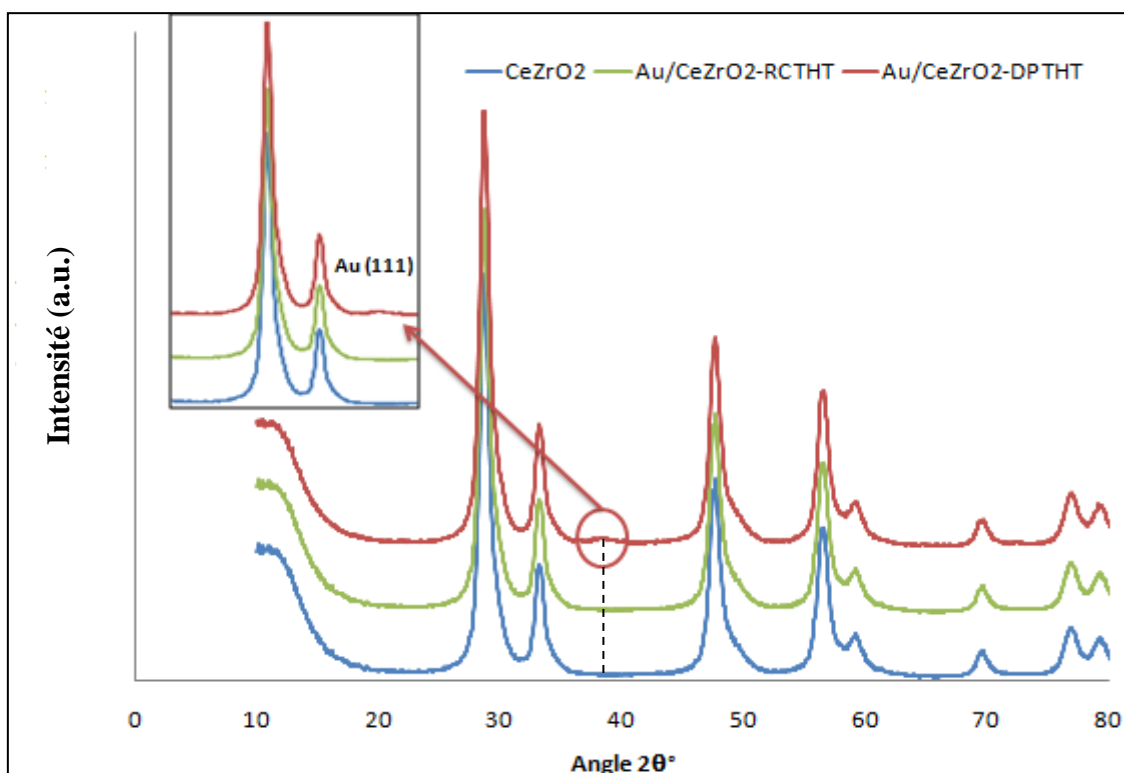


Fig III.5. Diffractogrammes du CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC après stabilisation hydrothermal.

D'après ces résultats, nous remarquons que quelle que soit la méthode de préparation, de petites particules d'or bien dispersées sur le support se forment, cependant **le catalyseur préparé par réduction chimique s'est montré plus résistant au traitement hydrothermal par rapport au catalyseur préparé par dépôt-précipitation.**

III.4. Réduction en Température Programmée (RTP)

Le comportement de réduction des matériaux cériine-zircone a été étudié au moyen de la réduction en température programmée RTP. Selon la littérature, les mesures de réduction par l'hydrogène en température programmée donnent des indications précieuses sur la réductibilité et le comportement redox des matériaux à base de CeO₂. La réductibilité des espèces dans le support CeZrO₂ seul ainsi que dans les deux catalyseurs Au/CeZrO₂-DP, Au/CeZrO₂-RC après le traitement de stabilisation hydrothermal a été suivie par réduction en température programmée.

Nous présentons les profils de RTP dans la **figure III.6**.

Sur la courbe de réductibilité du support seul, l'oxyde mixte CeZrO_2 , montre deux pics de réduction présentant des maximaux à 520°C et à 830°C , cette consommation d'hydrogène est en relation avec la réduction des cations Ce^{4+} de la couche externe de l'espèce Ce (réduction de surface) et une réduction des couches internes (réduction en volume), respectivement [6, 7].

La présence de particules d'or provoque un décalage du pic caractéristique de support vers les faibles températures et ceci est observé pour les deux catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Les profils des catalyseurs montrent un large pic dans la zone de basses températures de réduction entre 360 et 353°C sur les catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ respectivement, par rapport au support CeZrO_2 . En effet, l'hydrogène est dissocié plus facilement sur l'or et donc peut réduire remarquablement la température de réduction de support CeZrO_2 . L'amélioration de la réductibilité du support en surface après le dépôt de particules d'or a été observée également par Fonseca et al [11].

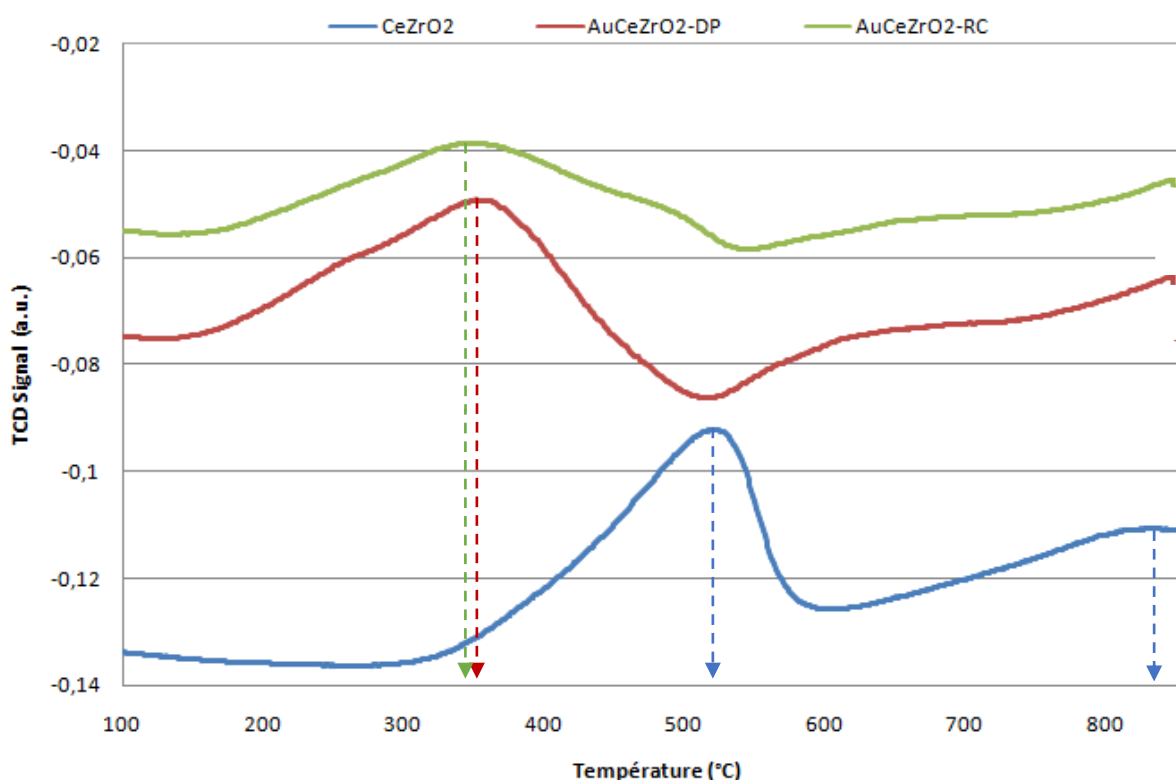


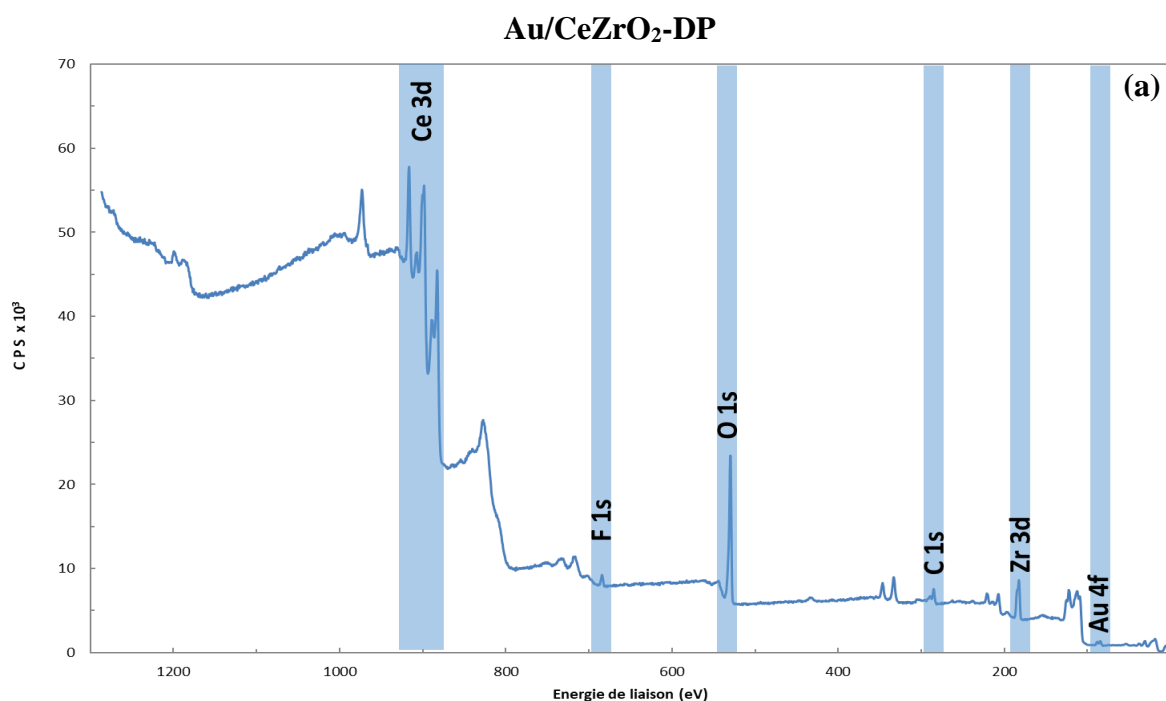
Fig III.6. Profils de consommation de H_2 sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ en fonction de la température.

III.5. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Pour chaque catalyseur nous avons effectué les analyses XPS pour la caractérisation élémentaire et fonctionnelle de la surface du catalyseur et principalement pour la détermination des degrés d'oxydation de l'or. Pour l'analyse nous avons utilisé une source RX produisant un rayonnement monochromatique Al K α 1,2 d'énergie 1486,6 eV. Les électrons émis sont collectés avec un angle de 90° par rapport à la surface (take-off angle) et détectés par l'analyseur travaillant en mode d'énergie constante et une énergie de passage de 100 eV pour les spectres haute résolution (Au4f, Zr3d, Ce3d, C1s et O1s).

Les spectres d'analyse XPS de la surface des catalyseurs stabilisés par un traitement hydrothermale mettent en évidence la présence de l'oxygène du cérium, du zirconium, de l'or et du carbone (**figure III.7**).

La surface des catalyseurs se compose, en plus de Au, Ce, Zr et O, d'espèces contenant du C, c.-à-d. C-C/C-H, C-OR désignées dans les spectres C1s (**figure III.8**). Ces espèces proviennent des espèces de la contamination atmosphérique après l'étape de préparation des échantillons suivie du transport jusqu'au spectromètre. Des traces de Fluor sous forme de Fluorure est détecté.



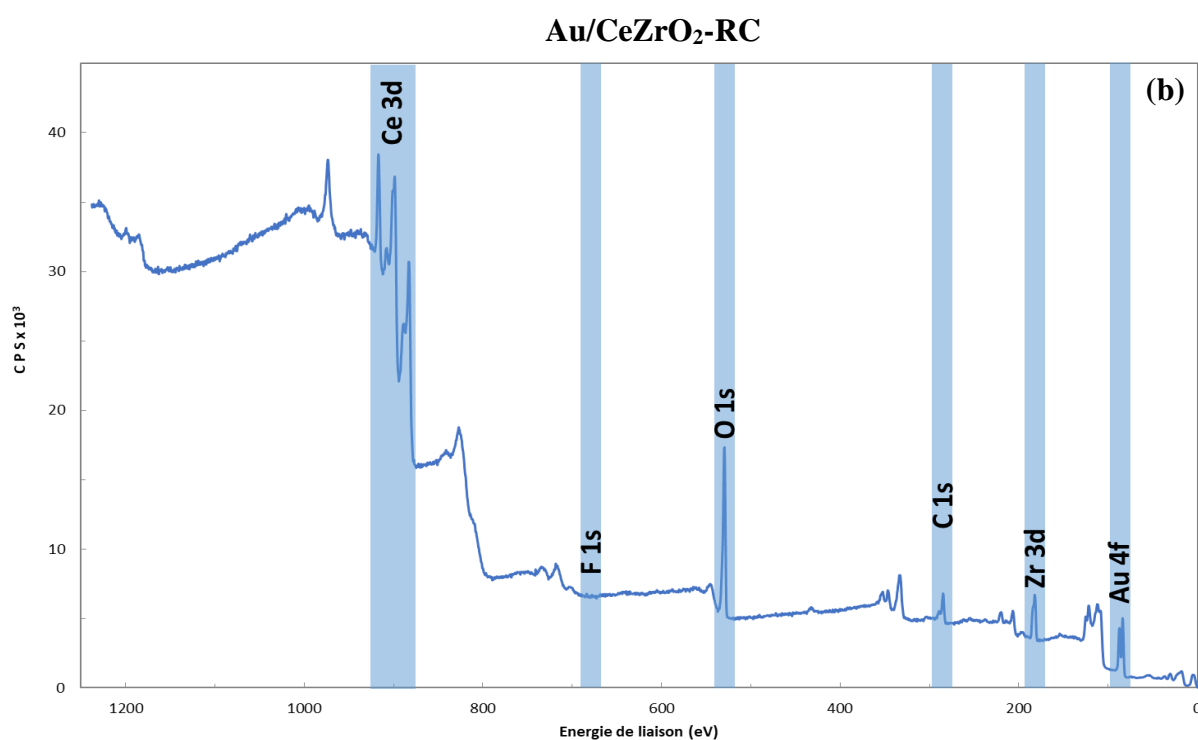
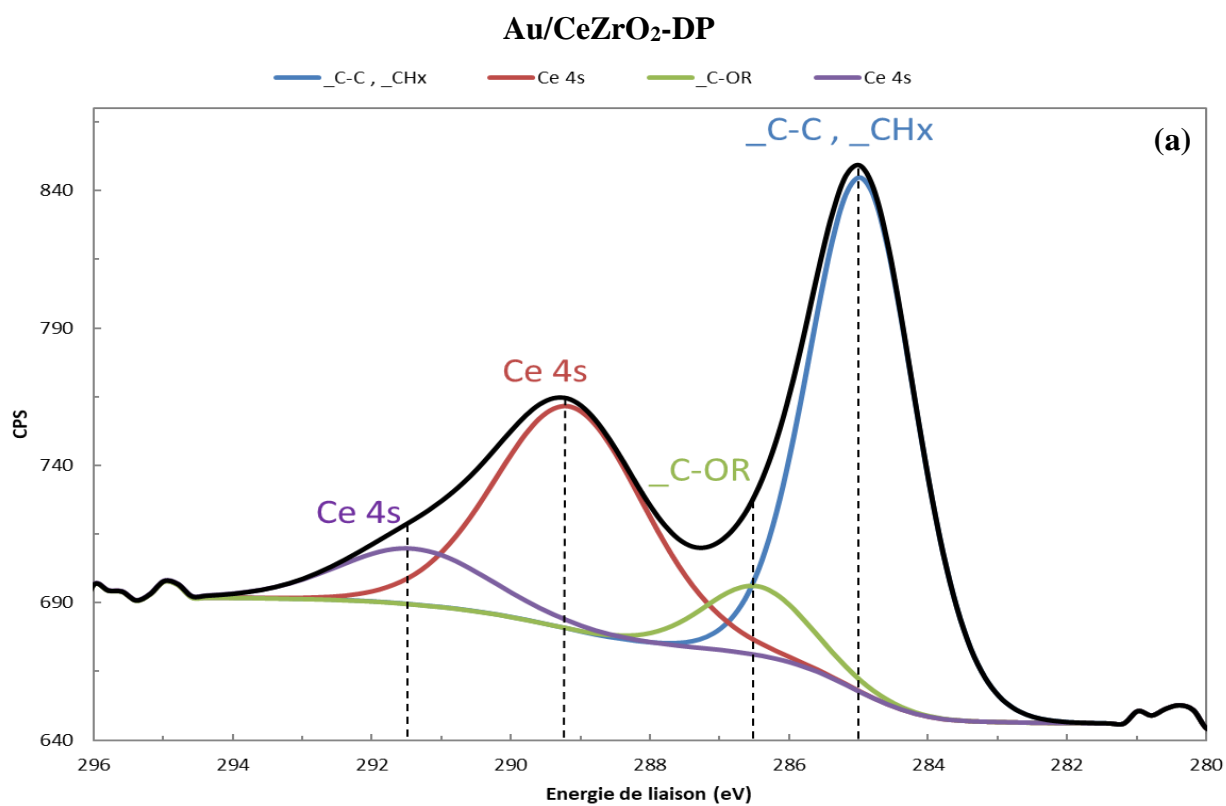


Fig III.7. Spectre XPS, sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.



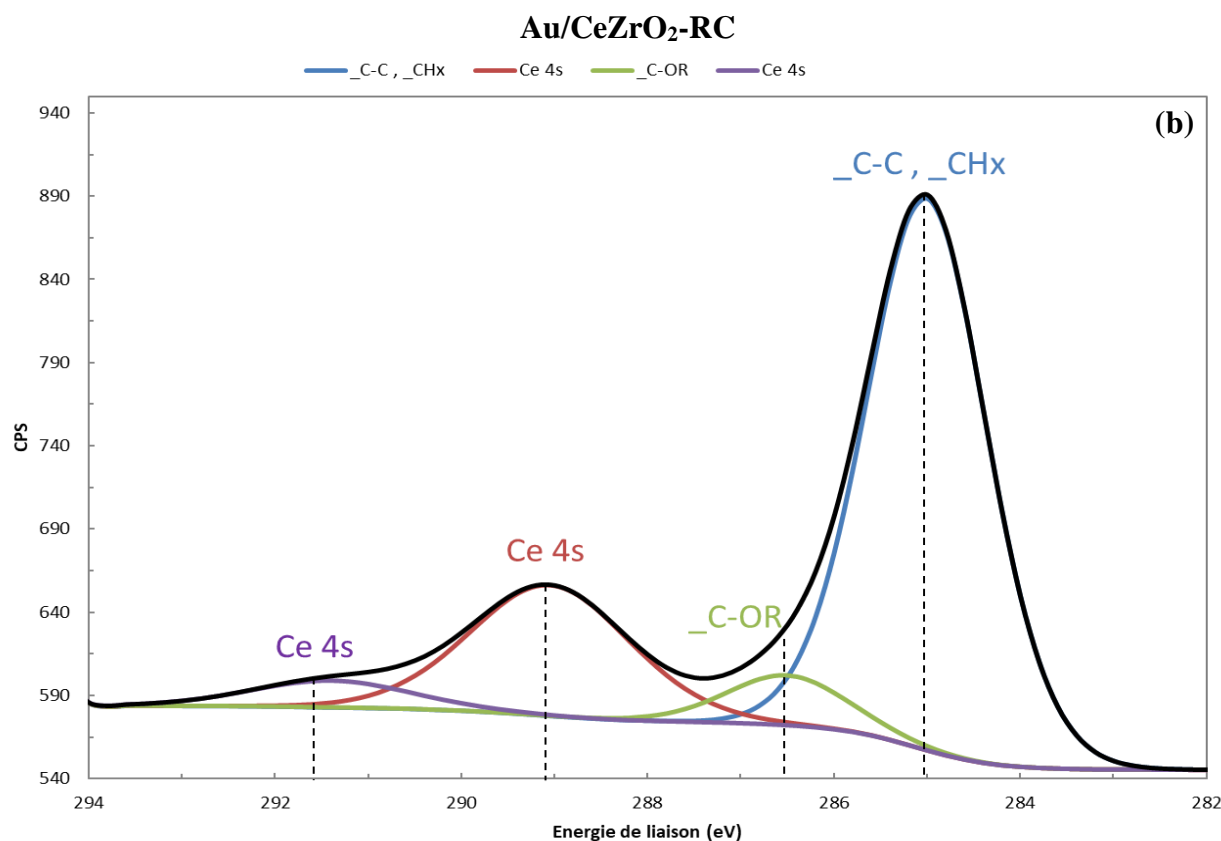


Fig III.8. Analyse XPS du C1S, sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.

La déconvolution des spectres XPS s’effectue avec le logiciel spécifique CasaXPS (version 2.3.18dev1.11), en utilisant des composantes à profil Gaussien-Lorentzien (70%-30%) et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) quasi équivalentes au sein d’un même pic. La composition de surface exprimée en % atomique est déterminée en intégrant l’aire des pics de chaque élément, en tenant compte de la fonction de transmission du spectromètre, du libre parcours moyen des électrons et des facteurs de sensibilité de Scofield relatifs à chaque atome et transition. Le pourcentage atomique élémentaire dans les 2 catalyseurs est résumé dans le tableau suivant :

Tableau III.4. Composition de surface exprimée en pourcentage atomique sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Echantillon	Au 4f%	C 1s %	Ce 3d %	F 1 s %	O 1s %	Zr 3d%
Au/CeZrO ₂ -DP	0,34	14,53	20,49	2,53	55,73	6,38
Au/CeZrO ₂ -RC	3,30	22,59	16,35	0,30	51,55	5,91

Le pourcentage atomique de l'or en surface est 10 fois plus grand sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC par rapport au catalyseur Au/CeZrO₂-DP. Ceci est à relier à la différence, déjà notée après l'analyse de DRX, de taille des particules. Le catalyseur préparé par réduction chimique RC possédant des particules plus petites que le catalyseur préparé par dépôt-précipitation a un nombre d'atomes de Au en surface supérieur, ce qui se traduit par un pourcentage atomique en XPS supérieur.

III.5.1. Etude du niveau Au4f

La figure III.9A et B, montre les spectres de photoémission expérimentaux corrigés des effets de charge et les composantes obtenues après déconvolution, pour le catalyseur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC respectivement, dans le domaine spectral compris entre 79 et 95 eV. Ce domaine contient la raie Au4f qui se présente sous forme d'un doublet, Au4f_{7/2} localisée à 84 eV, Au4f_{5/2} localisée à 87,7 eV, dû au couplage spin-orbite. La déconvolution des spectres indique que l'or est présent en surface à l'état métallique et ionique dans le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, c'est-à-dire que les états d'oxydation 0 (Au⁰) et +3 (Au³⁺) sont identifiées à la surface de ce catalyseur [12, 13]. Au contraire, l'or est uniquement sous sa forme métallique (Au⁰) à la surface du catalyseur Au/CeZrO₂-RC. La concentration d'espèces Au³⁺ (raie localisée à 85,8 eV) mesurée par XPS (le rapport atomique de Au³⁺ par rapport au total des atomes Au) est d'environ **7,6%** sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, ces espèces Au³⁺ sont considérées comme les espèces les plus actives pour quelques réactions d'oxydation [14].

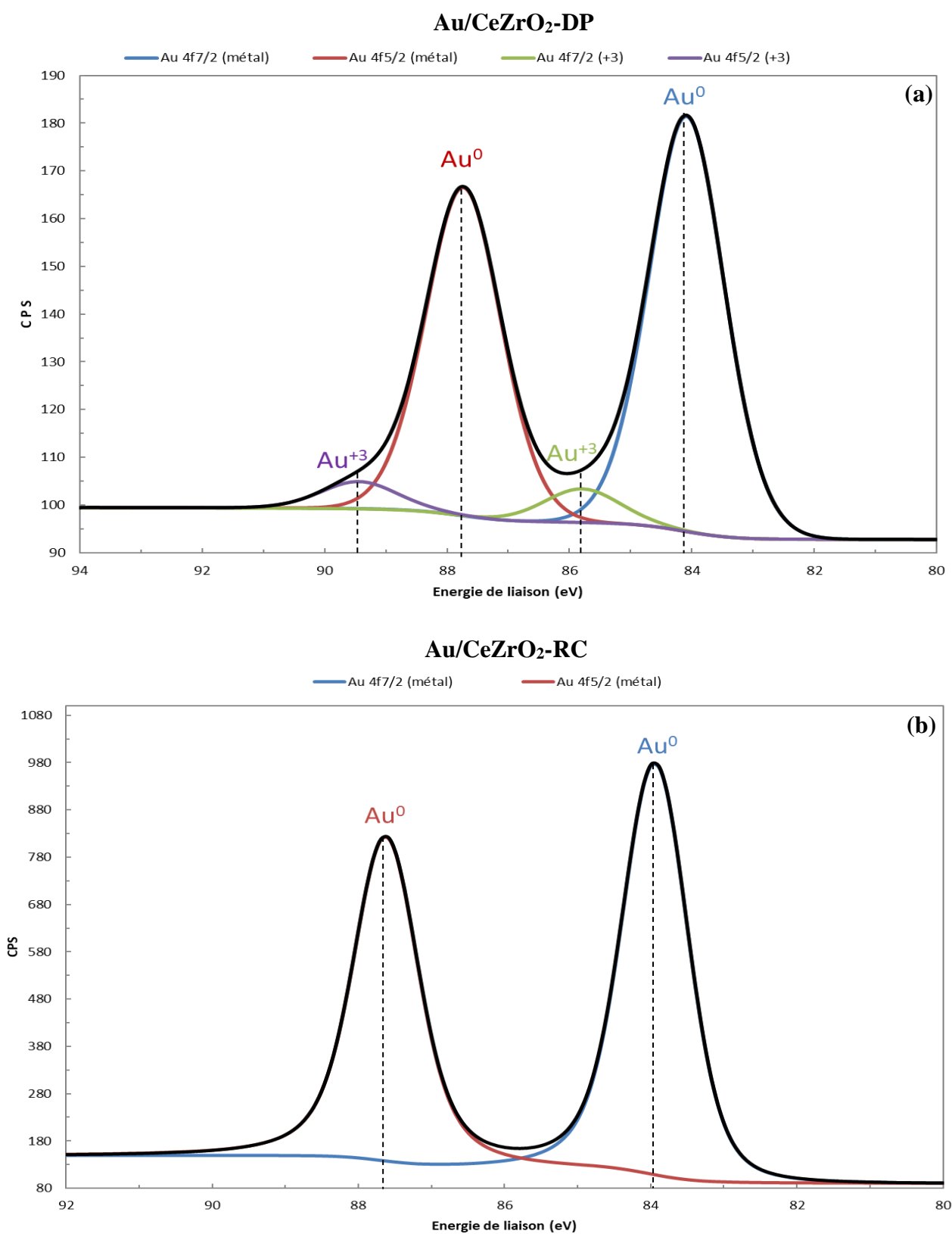


Fig III.9. Analyse de Au4f (XPS), sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.

Dans le **tableau III.5** nous reportons la position de la raie Au4f7/2 ainsi que le pourcentage d'or métallique et cationique en surface.

Tableau III.5. Analyse Au4f (XPS) sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

	Au/CeZrO ₂ -DP		Au/CeZrO ₂ -RC	
	Au4f 7/2 (Au ⁰)	Au4f 7/2 (Au ⁺³)	Au4f 7/2 (Au ⁰)	Au4f 7/2 (Au ⁺³)
E_L(ev)	84,09	85,8	83,93	-
% Au⁰	92,4	-	100	-
% Au⁺³	7,6	-	0	-

III.5.2. Etude du niveau O1s

La raie 1s de l'oxygène (O1s) des catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC a été observée pour chacun des deux catalyseurs. Les spectres corrigés des effets de charge sont donnés dans la **figure III.10** avec leur déconvolution en différentes composantes.

Pour chaque échantillon le pic d'oxygène présente une asymétrie. Une déconvolution en 2 composantes ne donne pas de résultats satisfaisants, nous avons donc utilisé 3 contributions : la première située vers 529,7 eV, noté (A), une deuxième contribution située autour de 531,3 eV, noté (B) et une troisième située à plus haute énergie de liaison 533 eV, noté (C). Ces contributions sont respectivement assignées aux espèces d'oxygène (O²⁻) de réseau de l'oxyde et aux espèces d'oxygène chimisorbées (O₂²⁻ et O₂⁻ respectivement) [16].

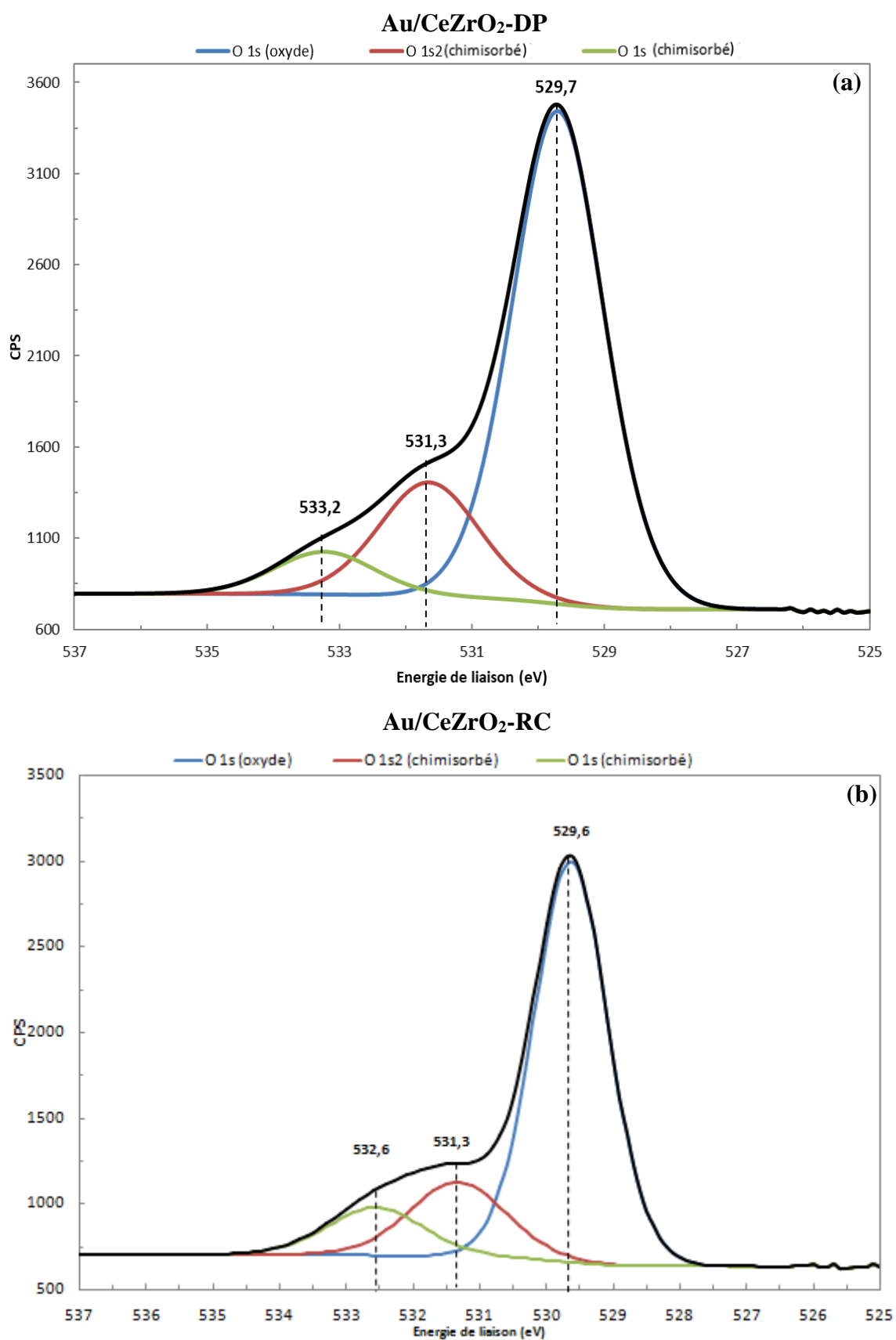


Fig III.10. Analyse de O1s (XPS), sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.

Dans le tableau suivant nous reportons les différents pourcentages de ces trois contributions en fonction des traitements des catalyseurs.

Tableau III.6. Analyse de O1s (XPS) dans les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Niveau	Au/CeZrO ₂ -DP			Au/CeZrO ₂ -RC		
	O1S(A)	(B)	(C)	O1S(A)	(B)	(C)
E _L (eV)	529,7	531,6	533,2	529,6	531,3	532,6
%	74,06	18,85	7,10	71,47	17,42	11,10

D'une manière générale, on remarque que la concentration des espèces oxygénés en surface sous forme d'hydroxyde est légèrement supérieure sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP. Ce résultat est en accord avec la présence d'espèce Au³⁺ sur ce catalyseur et un pourcentage atomique élémentaire en oxygène plus important (**Tableau III.4**), ceci est en accord avec les résultats de RTP où plus de quantités de particules d'or oxygénées qui existaient sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP et ceci est due à la présence des espèces Au³⁺ à la surface de ce catalyseur.

III.5.3. Etude du niveau Ce3d et Zr3d

Le spectre XPS du cérium 3d (**Fig III.11**) des catalyseurs a montré deux énergies de liaison principales de Ce 3d_{3/2} et Ce 3d_{5/2} à environ 901 et 882,5 eV, respectivement. La différence d'énergie entre l'énergie de liaison des raies Ce 3d_{3/2} et Ce 3d_{5/2} est d'environ 18,5 eV, ce qui est en accord avec la valeur reportée dans la littérature [17]. Le pic à environ 916,8 eV représente l'état électronique initial 3d¹⁰4f⁰ correspondant à l'ion Ce⁴⁺, tandis que le pic à environ 885,2 eV représente l'état électronique initial 3d¹⁰4f¹ correspondant à l'ion Ce³⁺. Le spectre XPS de Ce 3d révèle ainsi la présence des deux états d'oxydation du cérium Ce⁴⁺ et Ce³⁺. Le calcul du pourcentage atomique dans les deux catalyseurs, montre que le cérium se trouve à environ 72% sous forme Ce⁴⁺ (CeO₂) et 28% sous forme Ce³⁺ (Ce₂O₃). Cependant, il est important de noter que Delmon et ses collaborateurs [18], ont estimé que la réduction partielle pouvait se produire pendant l'analyse si l'exposition de l'échantillon à un faisceau de rayons X excitant était longue, et qui pouvait causer le chauffage local de l'échantillon.

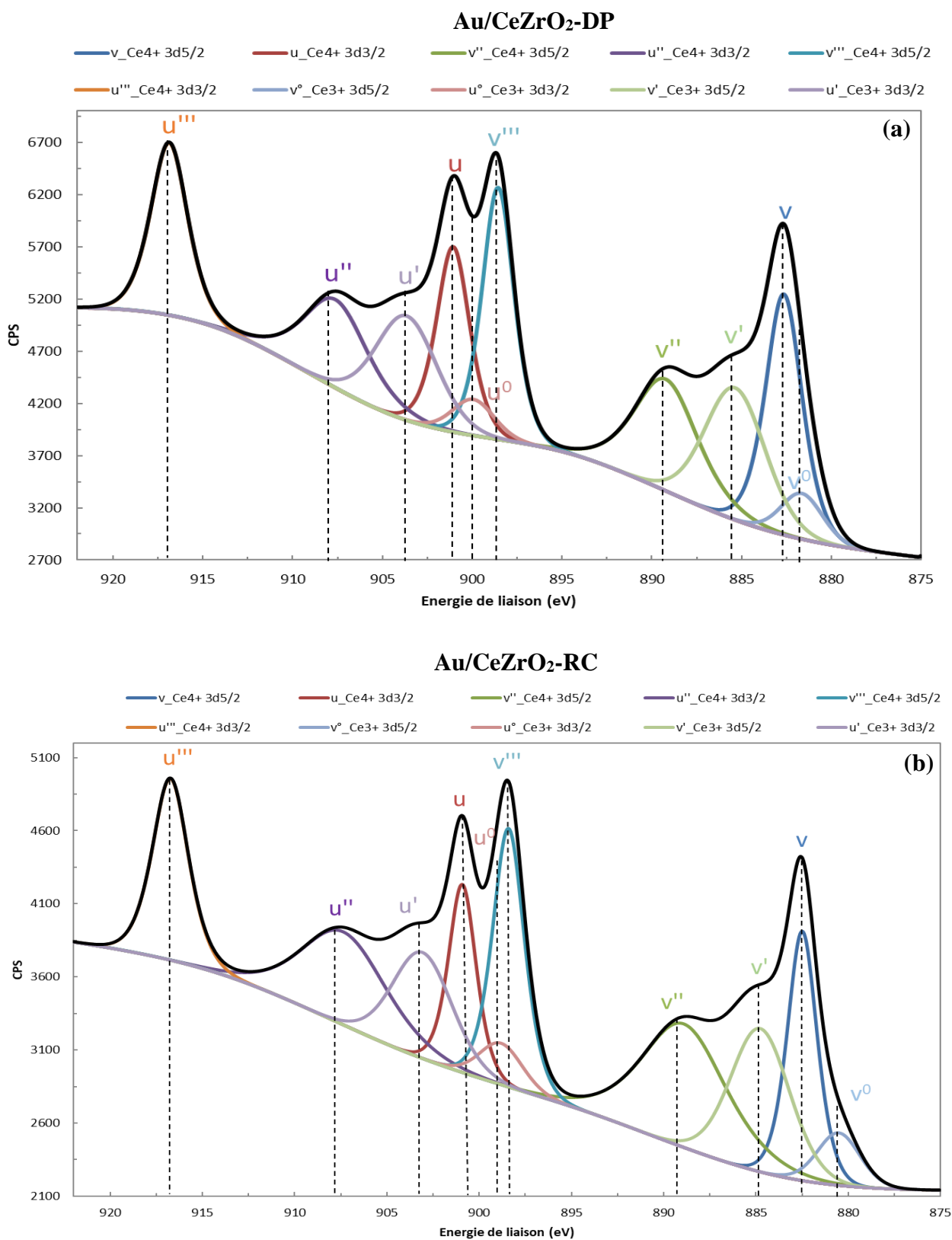


Fig III.11. Analyse de Ce 3d (XPS), sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.

Le spectre XPS du zirconium enregistré pour les 2 catalyseurs est montré sur la Fig. III.12. Les pics doublés à environ 182,3 et 184,7 eV correspondent respectivement aux raies Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}. La différence d'énergie entre les deux pics est en accord avec une valeur attendue d'environ 2,4 eV qui correspond aux résultats de S. P. Wang et al [16].

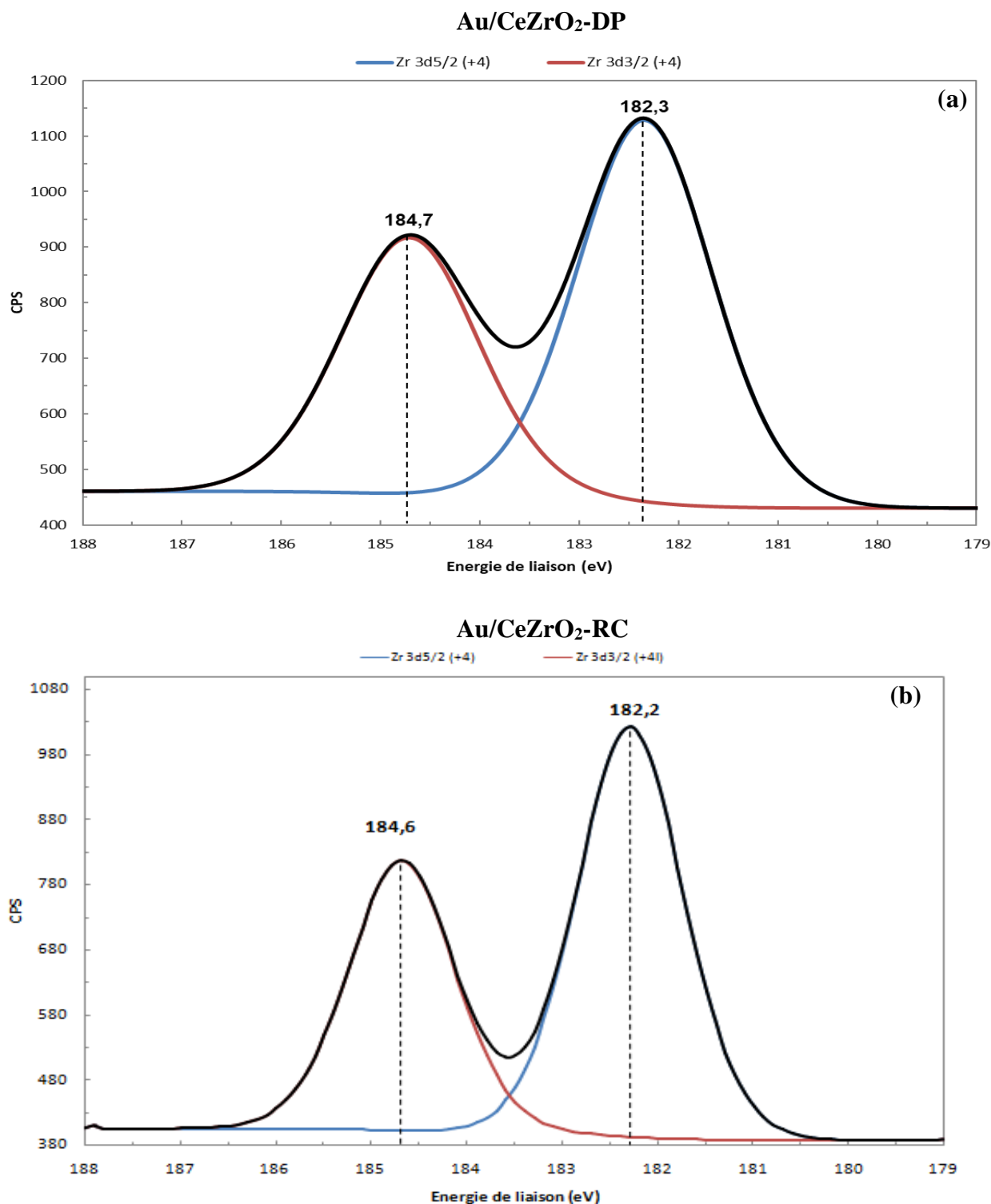


Fig III.12. Analyse de Zr 3d (XPS), sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC.

III.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les catalyseurs préparés par réduction chimique et dépôt-précipitation montrent une réactivité très différente en réaction d'oxydation de composés gazeux et celle de suie. Il nous faut donc connaître le plus précisément possible la structure de ces catalyseurs pour essayer de comprendre ce qui gouverne la réactivité. D'après les différences observées dans la largeur de raies des spectres de DRX, les deux types de catalyseurs auraient des particules métalliques de tailles différentes après le traitement hydrothermale. Afin de vérifier ces affirmations nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à transmission (MET) qui permet de visualiser les particules métalliques déposées sur le support et ainsi d'estimer l'homogénéité des échantillons et, si possible, de déduire une taille moyenne des particules métalliques. D'autre part nous pouvons parallèlement effectuer des images de microscopie électronique en haute résolution qui, visualisent les plans réticulaires des différents composés et ainsi permet de remonter à la nature des composés (exemple : métal alliage ou oxyde).

Les analyses sont effectuées sur les échantillons avant et après le traitement de stabilisation hydrothermale.

Nous avons enregistré des images et effectué des clichés à différents grossissements et à différents endroits de la grille. Nous avons analysé systématiquement toutes les particules visibles. Après avoir mesuré les diamètres des particules, nous avons tracé les histogrammes en tailles, ce qui nous a permis de calculer un diamètre moyen des particules selon l'équation suivante :

$$d = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}$$

Où n_i désigne le nombre de particules de diamètre d_i .

III.6.1. Catalyseur Au/CeZrO₂-DP

Pour chaque catalyseur nous reportons quelques photos, observés par MET, ainsi que les histogrammes en tailles de particules.

Pour le catalyseur **Au/CeZrO₂-DP** frais ; avant le traitement de stabilisation, les particules (couleur noir foncée) ont une allure générale de forme ronde (**figure III.13.A**). Les clichés représentent un mauvais contraste entre les particules d'or et le support, celles-ci apparaissent toujours noyées dans le support.

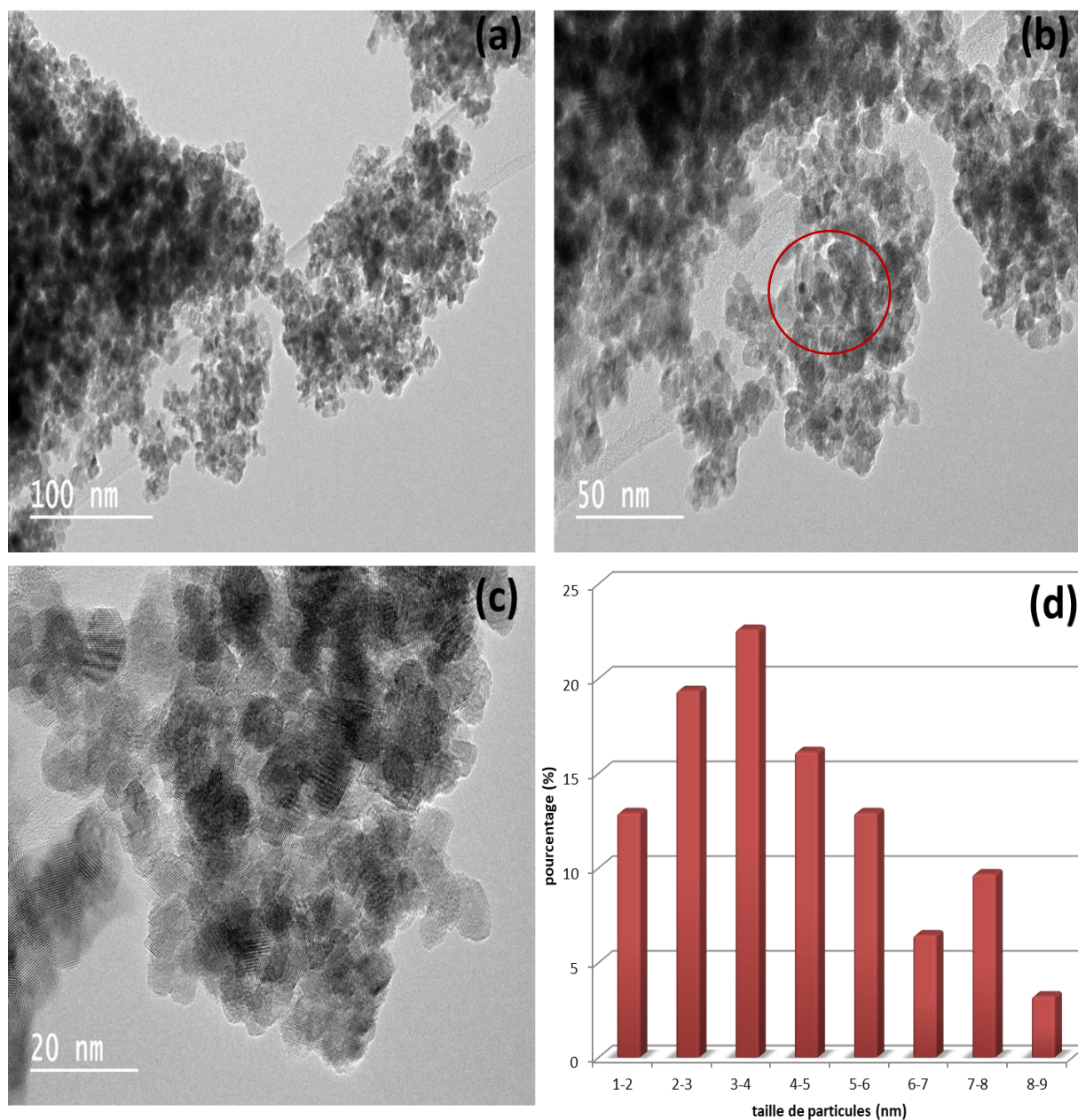


Fig III.13 (A). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-DP avant stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).

Le profil de distribution (**figure III.13 (A) (d)**) montre une rupture après 9 nm. 80% des particules se concentre dans la région de faible diamètre (1-5nm), les 20% restants montre une distribution décroissante pour des diamètres allant de 6 à 9 nm. Le diamètre moyen sur la totalité des particules mesurées est de 3,8 nm.

Les clichés de MET (**figure III.13.B**) dans une échelle étroite montrent des particules plus contrastées, mieux définies, certaines particules montrent des rangées régulièrement espacées d'une distance qui correspond à la distance interréticulaire d'un plan de réseau cristallin. Ainsi la valeur mesurée pour cette distance interréticulaire est $d=2.3 \text{ \AA}$. Cette valeur correspond à la distance interréticulaire des plans (111) de l'or métallique.

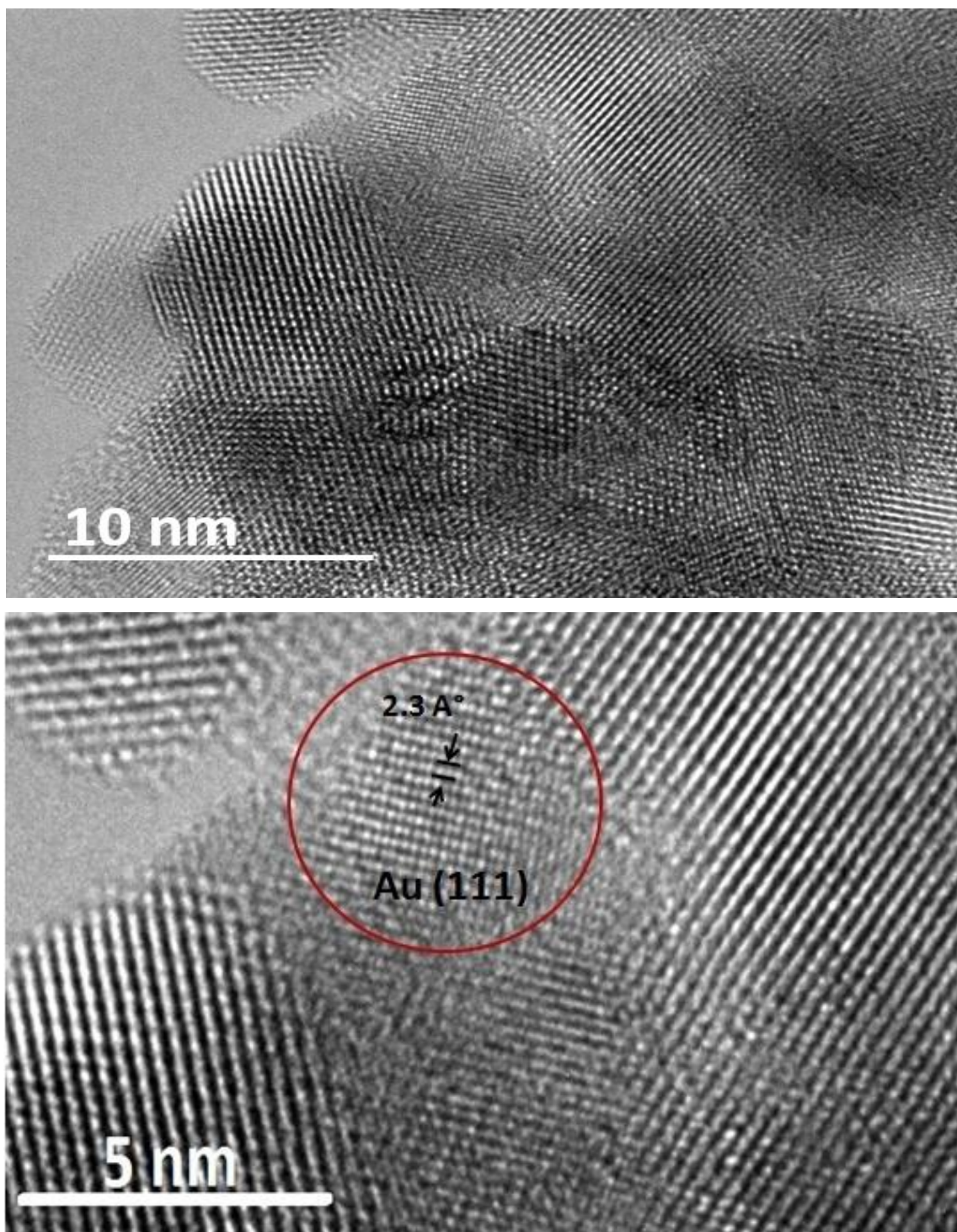


Fig III.13 (B). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-DP avant stabilisation.

III.6.2. Catalyseur Au/CeZrO₂-DP (après stabilisation)

Pour le catalyseur après le traitement de stabilisation, les clichés de MET (**Figure III.14 (A)**) montrent des particules plus contrastées, mieux définies, et plus grosses par rapport à l'échantillon avant le traitement de stabilisation.

Le calcul de diamètre moyen des particules d'or est de 5,6 nm soit 1,47 fois plus importante par rapport au catalyseur avant stabilisation.

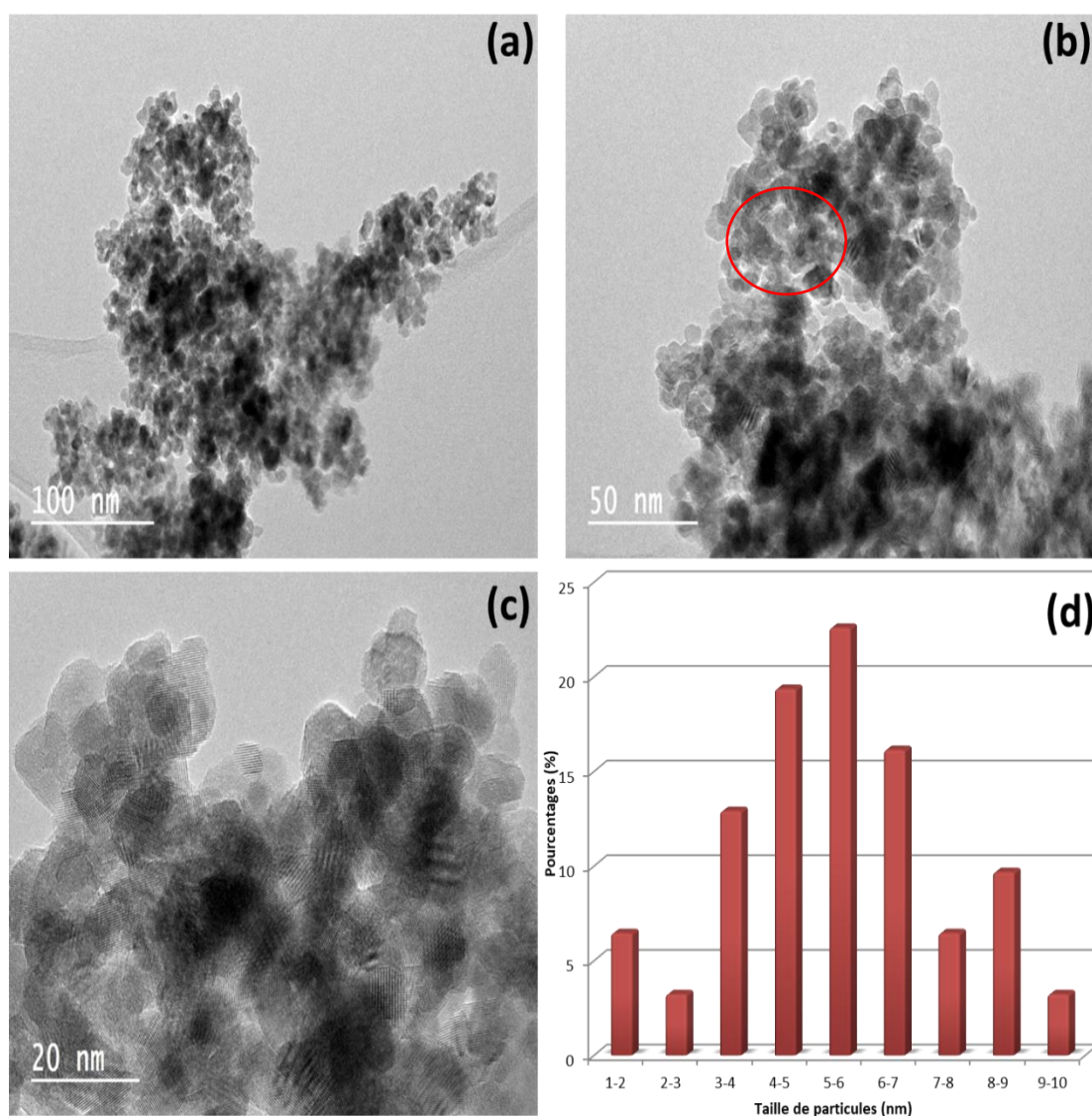


Fig III.14 (A). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-DP après stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).

La valeur mesurée pour la distance interréticulaire des plan (111) des atomes d'or est $d=2,3 \text{ \AA}$. La mesure de la taille de particules d'or sur une particule d'or bien visible donne une valeur de 5,6 nm ceci est en accord avec les résultats de DRX sur Au/CeZrO₂-DP après le traitement de stabilisation.

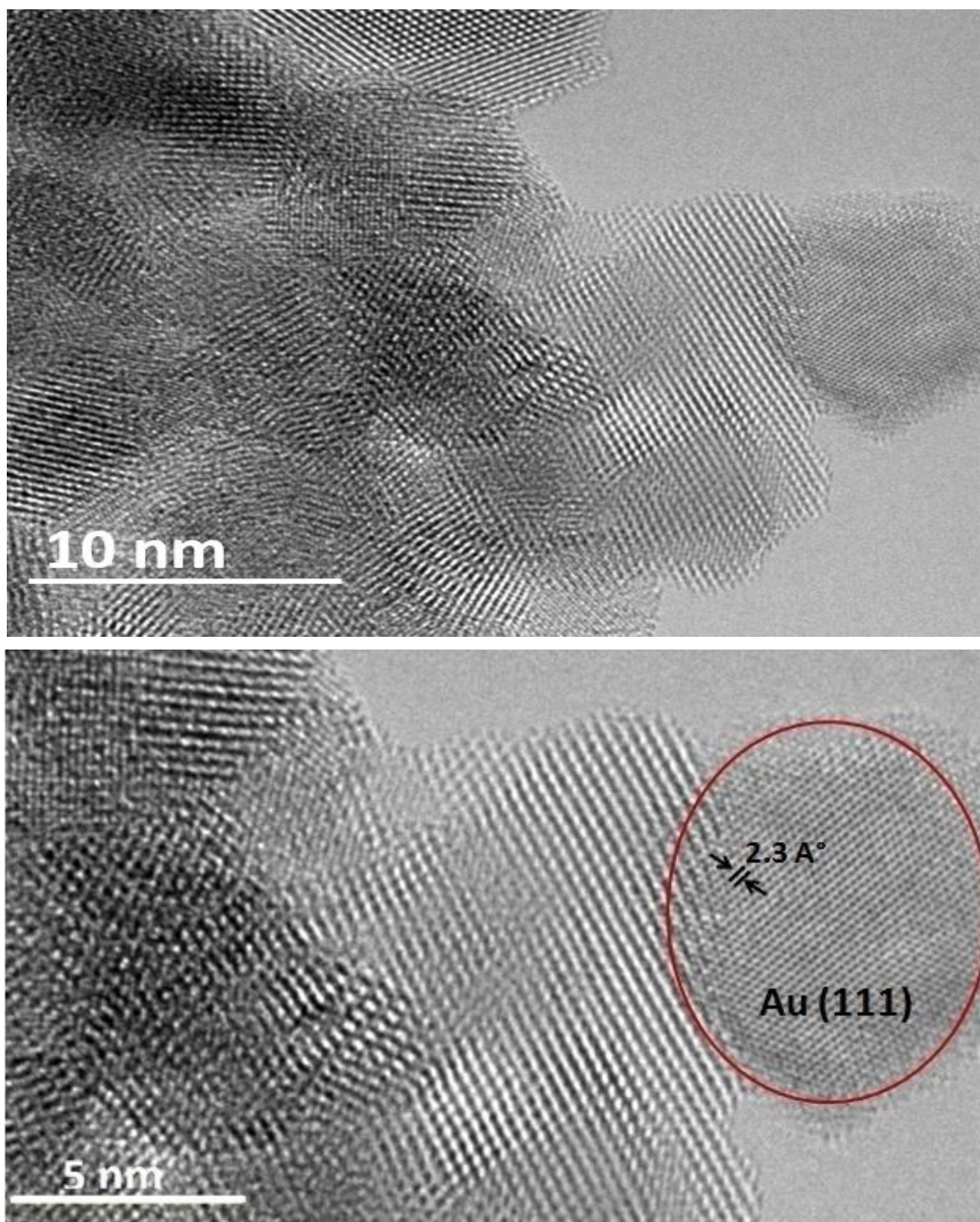


Fig III.14 (B). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-DP après stabilisation.

III.6.3. Catalyseur Au/CeZrO₂-RC (après stabilisation)

Pour le catalyseur Au/CeZrO₂-RC après le traitement de stabilisation, les particules ont une allure générale de forme ronde (**figure III. 15. (A)**) bien dispersées sur le support.

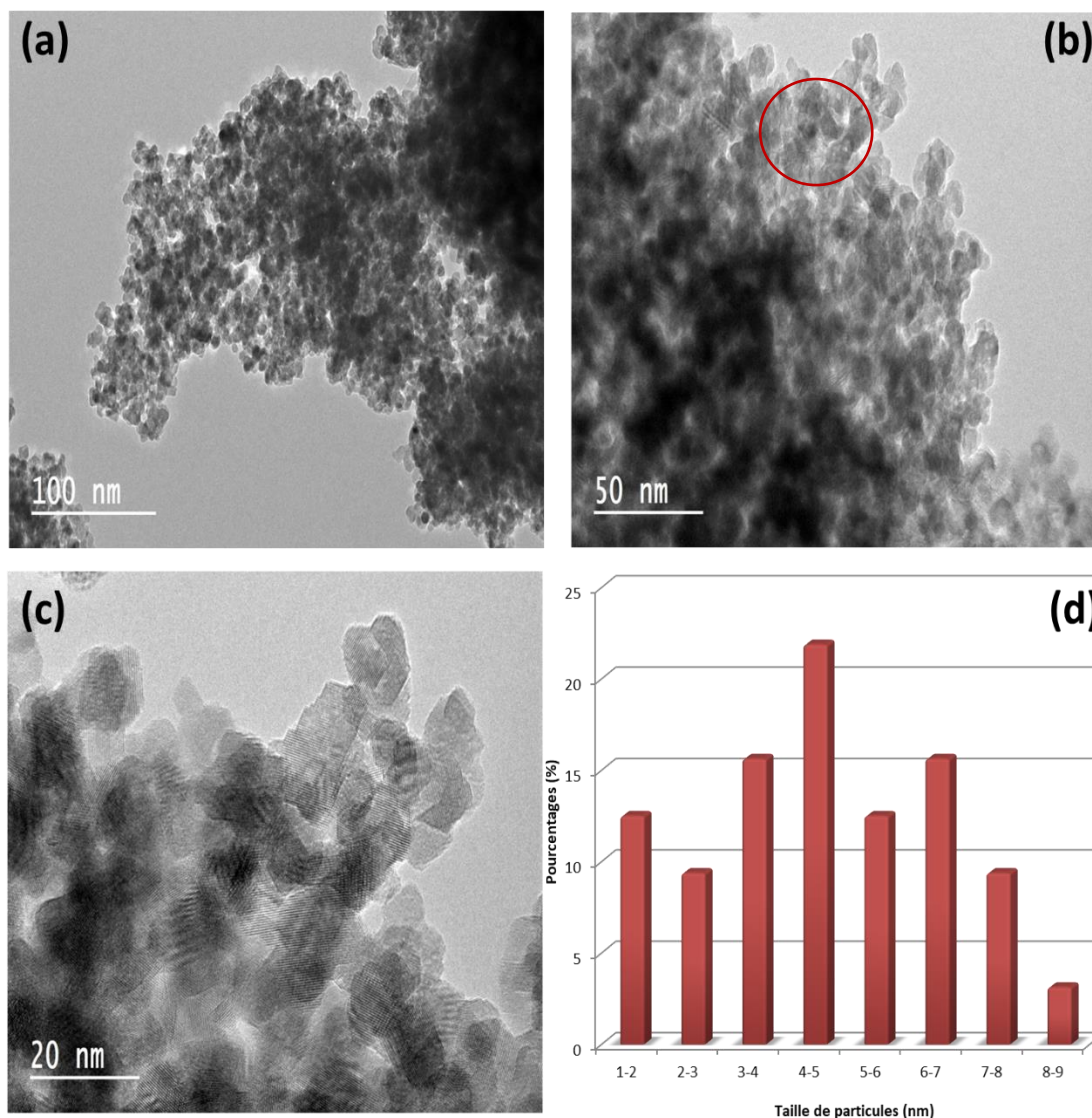


Fig III.15 (A). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-RC après stabilisation (a, b, c) et la distribution de taille de particules (d).

Le profil de distribution (**Figure III.15 (A) (d)**) montre que 80% des particules se concentre dans la région de faible diamètre (1-6nm), les 20% restants montre une distribution décroissante pour des diamètres allant de 7 à 9 nm. Le diamètre moyen sur la totalité des particules mesurées est de 4,2 nm.

Les clichés de MET (**figure III.13(B)**) montrent des particules plus contrastées, mieux définies, certaines particules, dont une bien visible sur chacune des photos, montrent des rangées régulièrement espacées d'une distance interréticulaire est $d=2,3 \text{ \AA}$ correspond à la distance interréticulaire des plans (111) de l'or métallique, aussi sur la même image, le calcul de la distance interréticulaire (d) mesurée est $3,2 \text{ \AA}$, correspond à la distance entre les plans (100) de support CeZrO_2 .

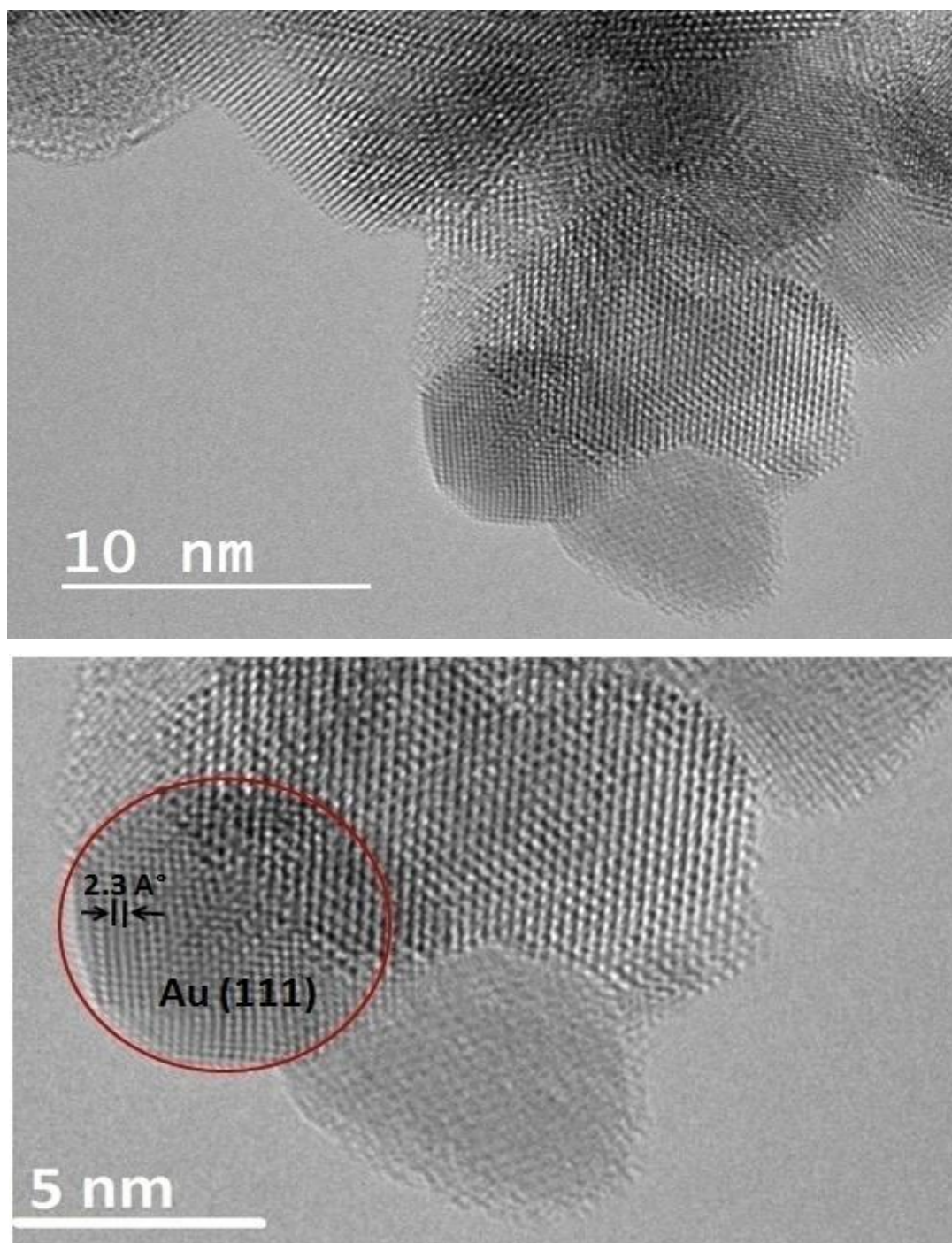


Fig III.15 (B). Cliché MET du catalyseur Au/CeZrO₂-RC après stabilisation.

III.7. Discussion des résultats de MET sur les échantillons Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC

D'une manière générale la surface des catalyseurs présente une répartition homogène des particules qui sont bien dispersées sur le support. Les nanoparticules d'or sont mises en évidence par MET à haute résolution sur les deux catalyseurs. Le **tableau III.7** résume les valeurs des diamètres moyens obtenus sur les deux catalyseurs, **Au/CeZrO₂-DP** et **Au/CeZrO₂-RC**.

Tableau III.7. Tailles des particules sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Catalyseur	Au/CeZrO ₂ -DP	Au/CeZrO ₂ -RC
Echantillon	Diamètre (nm)	Diamètre (nm)
Avant stabilisation	Entre 1 et 9 nm Ds ~ 3,8nm	-
Après stabilisation	5,6 nm	Entre 1 et 8 nm Ds ~ 4,2nm

Nous remarquons que, sur les deux catalyseurs, se forment des particules d'or de faible taille. Après le traitement de stabilisation hydrothermale, la taille des particules augmente de 3,8 nm à 5,6 nm sur le catalyseur préparé par dépôt-précipitation, cependant la taille de particules d'or est plus petite sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC après le traitement de stabilisation.

III.7.1. Comparaison des résultats entre les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC

Pour la taille des particules, si nous regardons les différents résultats obtenus par DRX, XPS et MET sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC nous remarquons que sur le catalyseur **Au/CeZrO₂-RC** les particules d'or ont une taille de particule plus petites par rapport aux catalyseurs **Au/CeZrO₂-DP**, après le traitement hydrothermal, justement c'est sous ces conditions que les tests de réactivités ont été effectués. Le catalyseurs **Au/CeZrO₂-RC** est globalement plus homogène par rapport au catalyseur **Au/CeZrO₂-DP**, les particules sont mieux dispersées sur la surface du support CeZrO₂. Aussi la déconvolution des spectres XPS, a indiqué que les espèces d'or métalliques et ioniques sont présentes dans le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, c'est-à-dire que **les espèces d'or des métaux (Au⁰) et des ions (Au³⁺) sont identifiées à la surface de ce catalyseur, cependant l'or est uniquement sous sa forme métallique (Au⁰) à la surface du catalyseur Au/CeZrO₂-RC.**

D'une manière générale, on remarque que la concentration des espèces oxygénés en surface probablement sous forme d'hydroxyde est légèrement supérieure sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, ceci est en accord avec les résultats de RTP où plus de quantités de particules d'or oxygénées qui existaient sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP et ceci est due peut-être à la présence des espèces Au³⁺ à la surface de ce catalyseur.

III.8. Références

- [1] Kumar P, Jasra R.V and Bhat T.S.G, Industrial and Engineering Chemistry Research., vol. 34, pp. 1440-1448, 1995.
- [2] Dobrosz-Go´mez I, Kocemba I, Rynkowski JM., Applied catalysis B : Environment and Energy, vol. 83, pp.240-255, 2008.
- [3] C.Pojanavaraphan, A. Luengnaruemitchai, E. Gulari, Applied Catalysis A : General., vol. 456, pp.135-143, 2013.
- [4] Shu-Ping Wang, Tong-Ying Zhang, Xiao-Ying Wang, Shou-Min Zhang, Shu-Rong Wang, Wei-Ping Huang, Shi-Hua Wu, Journal of Molecular Catalysis A: Chem., vol. 272, pp. 45–52, 2007.
- [5] S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J. Morante, Applied catalysis B : Environment, Vol. 108, pp. 32–38, 2011.
- [6] B.Bulfin, A.J. Lowe, K.A. Keogh, B.E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov, I. V. Shvets, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, pp. 24129-24137, 2013.
- [7] R.C.R. Neto, M. Schmal, Applied Catalysis A., vol. 450, pp. 131-142, 2013.
- [8] Lenka Matejová, Pavel Topkaa, LudekKaluza a, Satu Pitkäaho b, Satu Ojala b, Jana Gaálováa, Riitta L. Keiski, Applied Catalysis B : Environment, Vol. 142–143, pp. 54-64, 2013.
- [9] S.Y. Liu, S.M. Yang, Applied Catalysis A., vol. 334, pp. 92-99, 2008.
- [10] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Applied Catalysis B., vol. 40, pp. 43-49, 2003.
- [11] A.A. Fonseca, J.M. Fisher, D. Ozkaya, M.D. Shannon, D. Thompsett, Topics in Catalysis., vol. 44, pp. 223-235, 2007.
- [12] D.A. Bulushev, I. Yuranov, E.I. Suvorova, P.A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, Journal of Catalysis, vol. 224, pp. 8-17, 2004.
- [13] R. Si, M. Flytzani Stephanopoulos, Angewandte Chemie International Edition., vol. 47, pp. 2884–2887, 2008.
- [14] X. Zhang, A. Corma, Angewandte Chemie International Edition., vol. 47, pp. 4358-4361, 2008.
- [15] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert, Nature., vol. 454, p. 981, 2008.
- [16] S.-P. Wang, X.-C. Zheng, X.-Y. Wang, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, L.-H. Yu, W.-P.

Huang, S.-H. Wu, *Catalysis Letters.*, vol. 105, pp. 163-168, 2005.

[17] A.E. Nelson, K.H. Schulz, *Applied Surface Science*, vol. 210, pp. 206-221, 2003.

[18] M.Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. N and, P. Grange, B. Delmon, *Chemistry of Materials.*, vol. 15, pp. 395-403, 2003.

Chapitre IV

Etude de l'oxydation des gaz sur le support et les catalyseurs d'or supportés

Table des matières

Partie A : Oxydation des gaz sur le support CeZrO₂	107
IV.A.1. Oxydation des gaz individuels	108
IV.A.1.1. Oxydation du monoxyde de carbone CO	108
IV.A.1.2. Oxydation du NO.....	109
IV.A.1.3. Oxydation du C ₃ H ₆	110
IV.A.1.4. Oxydation du CH ₃ CHO.....	112
IV.A.2. Activité des catalyseurs en présence d'un mélange complexe de gaz	116
IV.A.2.1. Oxydation du mélange Diesel (MD).....	117
IV.A.2.2. Oxydation du mélange Biodiesel (MBD)	119
IV.A.3. Conclusion.....	127
Partie B : Oxydation des gaz sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC	128
IV.B.1. Oxydation des gaz individuels	129
IV.B.1.1 Oxydation du CO	129
IV.B.1.2. Oxydation du NO.....	132
IV.B.1.3. Oxydation du C ₃ H ₆	133
IV.B.1.4. Oxydation du CH ₃ CHO.....	134
IV.B.2. Activité des catalyseurs à base d'or en présence d'un mélange complexe de gaz ...	137
IV.B.2.1. Oxydation du mélange Diesel (MD).....	137
IV.B.2.2. Oxydation du mélange BioDiesel (MBD).....	141
IV.B.3. Conclusion.....	148
IV.4. Références	150

L'oxyde mixte CeZrO_2 constitue un élément important dans la composition des catalyseurs présents au sein des échappements diesel en raison de l'excellente capacité du cérium à stocker et libérer l'oxygène en fonction des conditions redox du milieu. Il présente de plus une bonne résistance thermique qui témoigne de sa qualité et de sa durabilité, en particulier en présence de Zirconium [1-3]. Il paraît donc évident de commencer notre étude par une première partie sur l'évaluation des performances catalytiques du support CeZrO_2 avant l'ajout de l'or (**Partie IV.A**) dans les mêmes conditions opératoires que celles qui seront appliquées sur les catalyseurs à base d'or supporté sur le support CeZrO_2 (**Partie IV.B**).

Partie IV.A. Oxydation des gaz sur le support CeZrO_2

Dans cette partie nous présentons premièrement les réactions d'oxydation des gaz (CO , NO , C_3H_6 et CH_3CHO), pris individuellement et ensuite dans des mélanges, en présence du support seul. La dernière partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la contamination du support par Na et P.

Les résultats seront discutés principalement en termes de conversion totale en CO_x , pour les gaz contenant du carbone, et en NO_2 pour l'oxydation du NO . Les résultats bruts, exprimés en ppm de CO , CO_2 , NO ou NO_2 ainsi que le bilan $\text{NO}+\text{NO}_2$, ne seront donnés et analysés que dans certains cas, soit pour montrer un changement par rapport à un résultat précédent ou pour compléter des informations sur une réaction donnée. Le support CeZrO_2 sera également appelé catalyseur. Les réactions indiquées « sans catalyseur » sont des réactions effectuées en présence de l'inerte (SiO_2) uniquement.

IV.A.1. Oxydation des gaz individuels

IV.A.1.1. Oxydation du monoxyde de carbone CO

L'oxydation du CO est considérée comme une réaction modèle permettant d'évaluer l'activité des catalyseurs [4]. La **figure IV.A.1** présente la conversion de CO en CO₂ en absence et en présence de CeZrO₂ lors d'une expérience d'oxydation en température programmée (TPO) sous un flux gazeux composé de 300 ppm de CO et 10% O₂ dans l'azote, en présence et en absence de H₂O.

Le CeZrO₂ améliore considérablement la réaction d'oxydation du CO. Cette oxydation commence plutôt en présence du catalyseur, à 240°C au lieu de 320°C sans catalyseur. La température à laquelle 50% du CO est converti en CO₂, nommée T₅₀, passe de 695°C à 435°C en présence du catalyseur. La **figure IV.A.1.(a)** met en évidence également le fait que sur la plage de température moyenne d'un échappement Diesel (300 - 400 °C), l'activité du catalyseur CeZrO₂ n'est pas suffisante. Ainsi, l'ajout de métaux précieux au catalyseur CeZrO₂ pour obtenir des conversions de CO à plus basses températures est nécessaire.

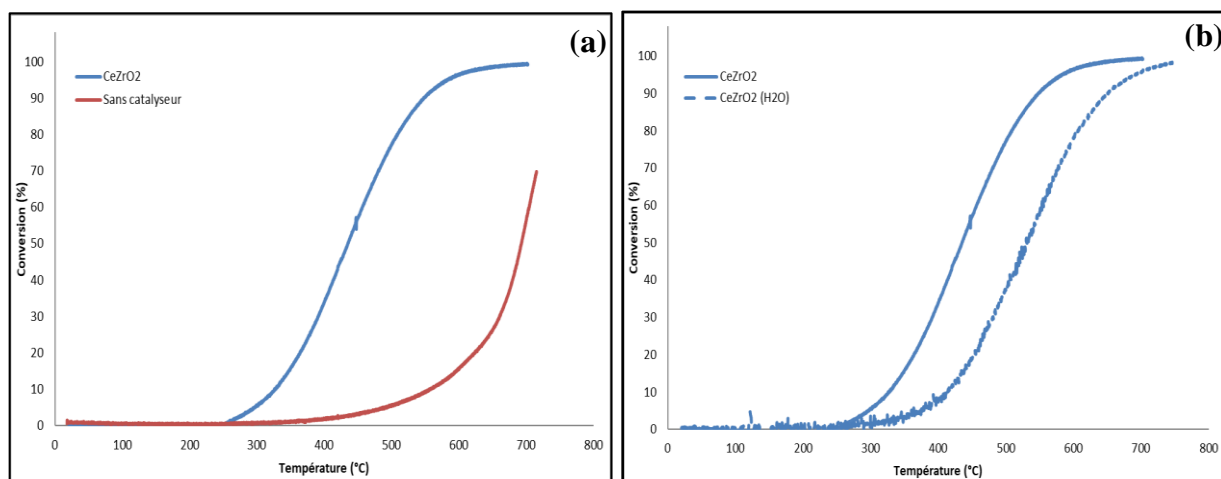


Fig IV.A.1. Courbe de conversion du CO (a) sur CeZrO₂ et sans catalyseur (SiO₂), (b) sur le support seul (CeZrO₂) en présence et en absence de l'eau.

En présence d'eau (**figure IV.A.1.(b)**), la courbe de conversion est décalée vers les hautes températures et la T₅₀ passe de 435°C (sans H₂O) à 550°C (avec 5% H₂O). Le même effet a été signalé par P.V. Snytnikov et al. [5], lors de l'injection de 3 % H₂O dans le mélange gazeux. Pour ces auteurs, la désactivation est expliquée par le blocage des sites actifs par H₂O, par la

formation d'espèces adsorbées $\text{-CO-H}_2\text{O}$, relativement moins actives que les espèces adsorbées -CO , et la formation de carbonates en surface. M. Monai et al. [6], quant à eux ont expliqué cette désactivation partielle du support par la formation de groupements -OH persistants à la surface du support ce qui limite la chimisorption du CO et inhibe la mobilité de l'oxygène du support.

IV.A.1.2. Oxydation du NO

L'oxydation du NO en NO_2 peut également être réalisée au niveau du catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) visant à optimiser le processus d'oxydation des particules de suie au sein du FAP du fait que le NO_2 est un très bon oxydant [7]. L'oxydation du NO sur le support catalytique CeZrO_2 a été testé en injectant 400 ppm du NO avec 10% O_2 sous azote en présence et en absence de 5% de vapeur d'eau. La **figure IV.A.2** présente les émissions en NO et NO_2 en fonction de la température sur le catalyseur CeZrO_2 sans présence d'eau. Il est à noter que le NO_2 est très peu formé à basse température. A mesure que la température augmente (vers 260°C) la vitesse de la réaction s'accélère de manière significative avec un maximum de formation de NO_2 vers 425°C . Après cette température, la conversion baisse limitée par l'équilibre thermodynamique entre NO et NO_2 (courbe d'équilibre thermodynamique en vert, **figure IV.A.2**). La figure montre également qu'à tout moment de la réaction, la somme de $\text{NO}+\text{NO}_2$ est constante et est égale à 400 ppm (courbe en pointillé, **figure IV.A.2** indiquant que le NO_2 est le seul produit de l'oxydation du NO , dans ces conditions.

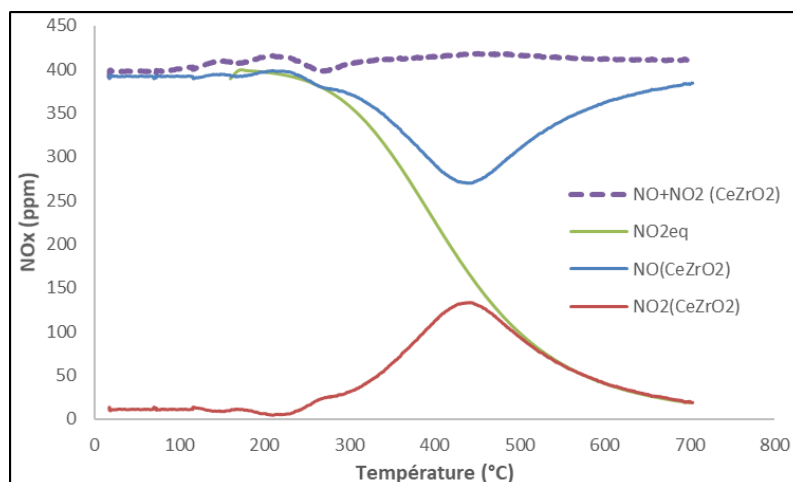


Fig IV.A.2. Courbe d'équilibre de NO_2 , de disparition de NO et de formation de NO_2 en présence de CeZrO_2 .

En absence de catalyseur (réaction sur l'inerte, **Fig. IV.A.3, (a)**), l'oxydation du NO en NO₂ peut également avoir lieu. Elle s'effectue dans ce cas directement sous l'effet de la température en présence de l'oxygène gazeux selon l'équation :



Cette réaction est relativement lente et s'étale sur un large intervalle de température allant de 280°C à 700°C. Le maximum obtenu à 530°C atteint à peine 14,5% de conversion alors qu'en présence du support, la conversion est plus importante. Elle atteint les 40% à 425°C, soit 2,6 fois plus qu'en absence de catalyseur. Il a été établi que l'ajout du zirconium favorise l'adsorption de NO sur les catalyseurs cériine-zircone [8] et l'oxydation de NO en NO₂ se fait par la suite avec l'oxygène du support CeO₂ [9, 10].

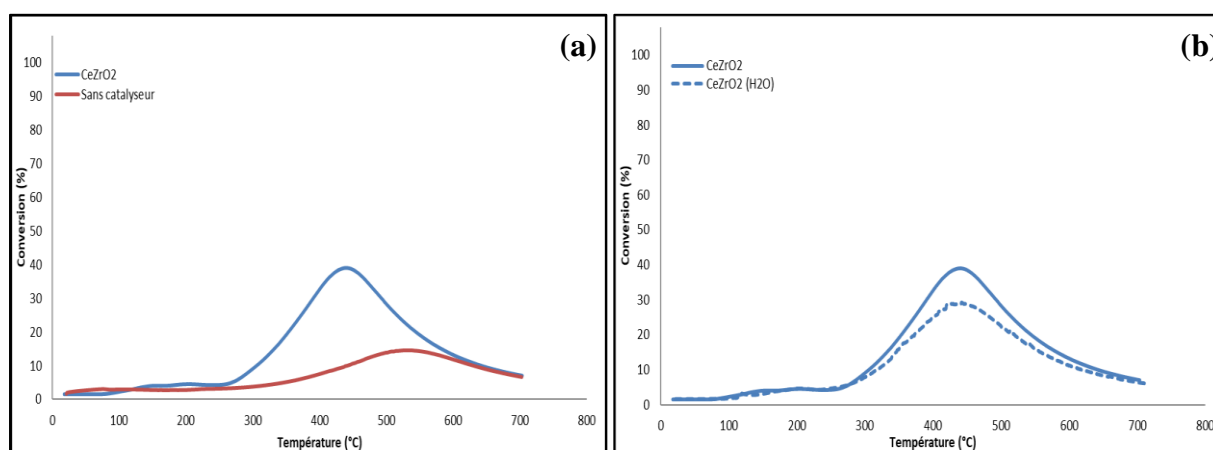


Fig IV.A.3. Courbes de conversion du NO (a) sur le CeZrO₂ et sans catalyseur (SiO₂), (b) sur CeZrO₂ en présence et en absence d'eau.

La **figures IV.A.3.(b)** présente les courbes de conversion de NO en NO₂ sur CeZrO₂ en absence et en présence d'eau dans l'effluent gazeux. Les deux courbes d'oxydation du NO sont semblables avec une intensité moindre en présence de H₂O. La conversion maximum de NO passe de 40 % (sans H₂O) à 29 % (avec H₂O). La diminution de la teneur en NO₂ dans ce dernier peut être expliquée par sa réaction, en phase gazeuse, avec la vapeur d'eau pour former de nouveau du NO et de l'acide nitrique selon la réaction [11, 12] :



Le HNO₃ ainsi formé peut à son tour subir une dissociation sous forme ionique (H⁺ et NO₃⁻) sur la surface du support [13]. La présence des ions (H⁺) entraîne une légère réduction de la charge

négative d'oxygène du support ce qui conduit à une diminution de la réactivité du catalyseur [14-16]. L'effet négatif de l'eau sur cette réaction a été également rapporté par A.V Karre et al.[48], et L. Li et al.[49].

IV.A.1.3. Oxydation du C₃H₆

La **figure IV.A.4** montre les émissions de CO et de CO₂ enregistrés durant l'expérience d'oxydation du C₃H₆ dans le cas de sa réaction sur le support CeZrO₂ sans présence d'eau.

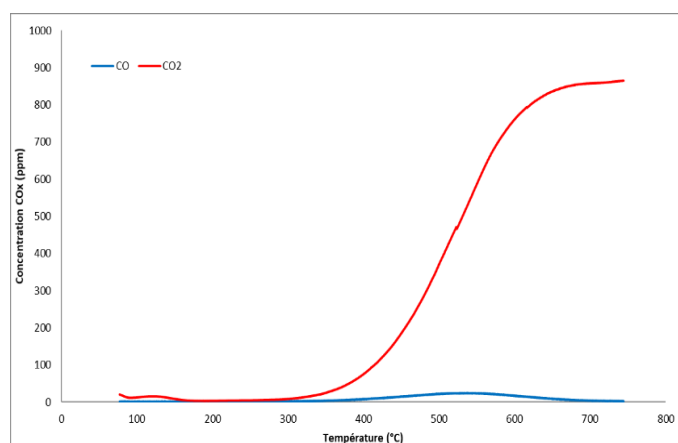


Fig IV.A.4. Emissions de CO et de CO₂ lors de la conversion du C₃H₆ sur le CeZrO₂.

L'oxydation du propylène forme principalement du CO₂ avec quelques traces de CO. Le taux de conversion du C₃H₆ peut être calculé à partir de ces émissions selon la formule :

$$\text{Conversion}_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{CO} + \text{CO}_2]_t}{[\text{CO}_2]_{\text{max}}} \cdot 100$$

Où $[\text{CO} + \text{CO}_2]_t$ sont les concentrations du CO et CO₂ enregistrées à tout moment de la réaction et $[\text{CO}_2]_{\text{max}}$ est la concentration maximale correspondant à l'oxydation complète de C₃H₆. Dans les conditions opératoires appliquées, le $[\text{CO}_2]_{\text{max}}$ correspondra à 3 fois la concentration de C₃H₆ injectée et sera égale dans ce cas à 900 ppm.

Les courbes de conversion du C₃H₆ (**Figure IV.A.5.(a)**) montrent qu'en absence de catalyseur, la conversion du C₃H₆ n'est pas totale même à très haute températures (40% de conversion à 700°C). A cette même température en présence de CeZrO₂, le C₃H₆ est complètement oxydé avec une T₅₀ de 515°C, ce qui témoigne de la bonne activité du support dans l'oxydation des hydrocarbures imbrulés.

Il est difficile ici de décrire avec précision le mécanisme réactionnel mais il est établi que l'oxydation du propylène passe par la formation d'espèces intermédiaires dont la nature dépend des propriétés du support [17-19]. M. J. Hazlett et al.[18], ont remarqué la formation d'intermédiaires oxygénés tels que le formaldéhyde, l'éthylène, l'acétaldéhyde, l'acide acétique et l'acétone lors de l'oxydation du propylène.

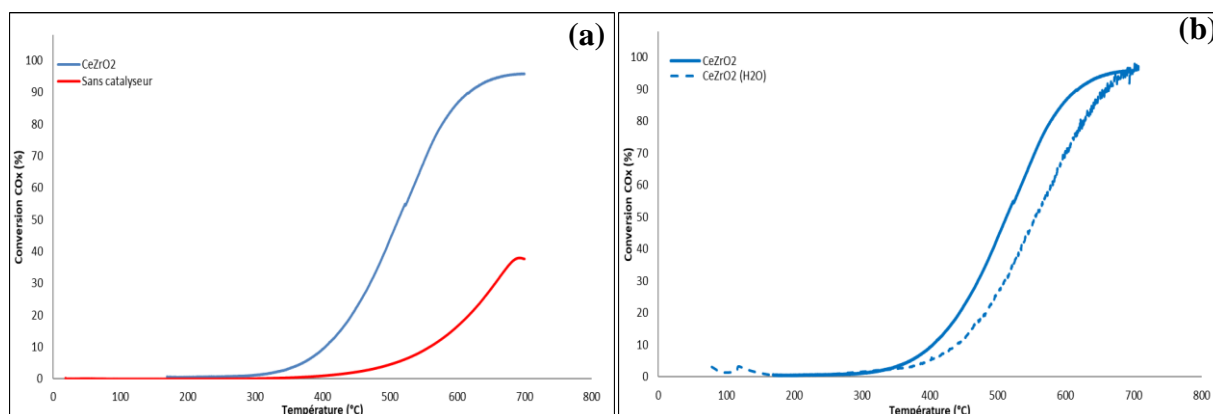


Fig IV.A.5. Courbes de conversion du C₃H₆ :

(a) sur CeZrO₂ et sans catalyseur (SiO₂), (b) sur CeZrO₂ en présence et en absence d'eau.

L'eau a également un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation du C₃H₆ (**Fig IV.A.5.(b)**). La T₅₀ passe de 515°C à 555°C avec l'ajout de l'eau dans le gaz réactionnel. En plus de la formation des groupements hydroxyles inhibiteurs à la surface du support [6], comme cité précédemment, M. J.Hazlett et al. [18], ont également indiqué une augmentation de la production des espèces intermédiaires (acétone, éthylène, CO et l'acide acétique) lorsque de l'eau est rajoutée dans la réaction, dans leur étude sur le mécanisme réactionnel du C₃H₆. Ces espèces oxygénées peuvent inhiber les réactions catalytiques à travers les coordinations qu'elles font à la surface des catalyseurs bloquant ainsi l'accès aux sites réactionnels [20].

IV.A.1.4. Oxydation du CH₃CHO

Comme pour les autres gaz, l'oxydation de l'acétaldéhyde a été étudiée en température programmée en présence et en absence d'eau. Les résultats sont présentés sur les **figures IV.A.6.(a)** et **IV.A.6.(b)**

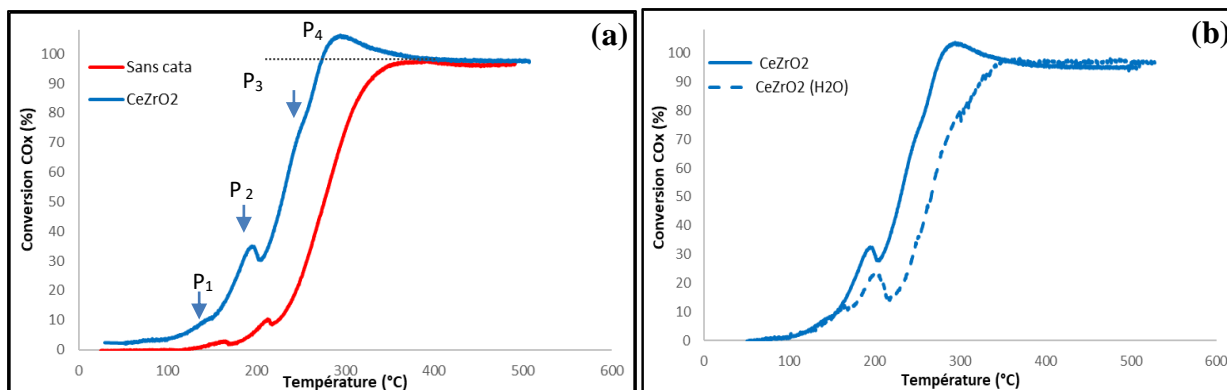


Fig IV.A.6. Courbes de conversion de l'acétaldéhyde (a) sur CeZrO_2 et sans catalyseur (SiO_2), (b) sur CeZrO_2 en présence et en absence d'eau.

L'oxydation de l'acétaldéhyde se fait à des températures relativement basses en absence et en présence de CeZrO_2 avec une activité meilleure pour ce dernier. En absence de catalyseur, la conversion croît progressivement entre 120°C et 325°C , température à laquelle la totalité de l'acétaldéhyde est oxydée. En présence de CeZrO_2 , nous observons qu'à basse température ($<275^\circ\text{C}$), une part de l'acétaldéhyde injectée ou d'intermédiaires de réaction s'adsorbent à la surface du catalyseur. Ces derniers sont oxydés à plus haute température ce qui conduit, sur la plage de température 275°C à 375°C , à l'émission instantanée d'une quantité d'espèces carbonées, sous forme CO et CO_2 , supérieure à la quantité injectée (P_4) (**Figure IV.A.6.(a)**). On aperçoit également sur la même figure, la formation de deux, voire trois pics de faible intensité avant 275°C dans les deux cas, avec et sans CeZrO_2 , probablement liés aux mêmes phénomènes d'adsorption d'acétaldéhyde ou d'espèces intermédiaires sur la silice et le CeZrO_2 .

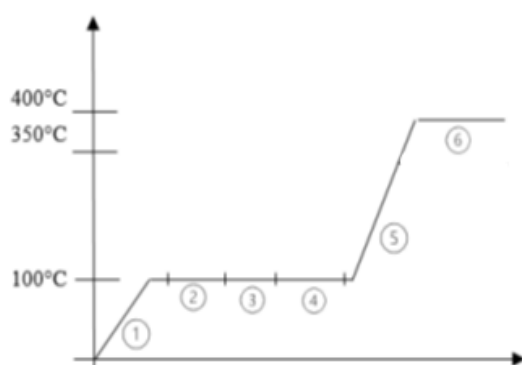
En présence d'eau, la courbe d'oxydation de l'acétaldéhyde garde la même allure (**Figure IV.A.6.(b)**). Le pic enregistré vers 220°C en absence d'eau se trouve plus marqué et légèrement décalé vers 205°C en présence d'eau. Comme pour les gaz précédents, la présence de l'eau a un effet inhibiteur également sur l'oxydation de l'acétaldéhyde. En revanche, il n'y a pas d'effet significatif constaté de la présence d'eau sur la formation de CO durant l'oxydation de CH_3CHO qui reste quasiment la même en présence et en absence d'eau (Courbes détaillant les émissions de CO et de CO_2 non présentés ici).

Très peu d'études traitent de l'adsorption et l'oxydation thermo catalytique de l'acétaldéhyde à basse température et aucune ne parle de ces pics ce qui rend leur interprétation difficile. Il est néanmoins rapporté que l'acétaldéhyde, lorsqu'il est formé dans certaines réactions catalytiques, peut réagir avec des hydroxyles de surface pour s'adsorber sous forme d'acétates selon la réaction suivante [21]:



Ces acétates réagissent très lentement avec O_2 aux températures inférieures à 300°C et lorsque la température est supérieure à 300°C , ils sont oxydés en CO , CO_2 et H_2O [21].

Pour essayer de vérifier ce phénomène d'adsorption, nous avons réalisé des tests en exposant les deux matériaux, SiO_2 et CeZrO_2 , à un flux gazeux contenant 100 ppm d'acétaldéhyde dans de l'azote selon le protocole schématisé sur la **figure IV.A.7**. L'étape d'adsorption est suivie par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Elle est stoppée lorsque la concentration de CH_3CHO en sortie du réacteur est égale la concentration injectée. Les quantités d'acétaldéhyde adsorbées sont calculées à partir des émissions de CO et CO_2 enregistrées lors de la TPD (Désorption en température programmée) qui correspond aux étapes 5 et 6 du protocole (**Figure IV.A.7**). Les résultats sont donnés dans le **tableau IV.A.1** et la **figure IV.A.8**. Il est important de noter que lors des TPD aucune émission d'acétaldéhyde ou autre composé organique n'a été détectée par CPG.



- 1 : Passage de N_2 en Bypass, chauffe du four à 100°C
- 2 : Passage de 100 ppm de $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ en Bypass
- 3 : Injection dans le réacteur de 100 ppm de $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ jusqu'à observer 100 ppm sur le μGC en sortie du réacteur c'est-à-dire obtenir l'état de saturation.
- 4 : Arrêt de l'adsorption d'acétaldéhyde et passage de N_2
- 5 : Chauffage jusqu'à 400°C sous 10% de O_2 et de N_2 (TPD)
- 6 : Continuer jusqu'à absence de CO et CO_2

Fig IV.A.7. Protocole d'adsorption et désorption de l'acétaldéhyde.

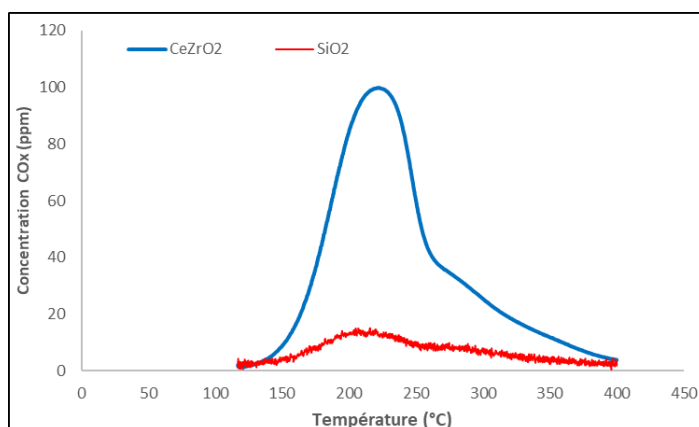


Fig IV.A.8. TPD de l'acétaldéhyde sur CeZrO₂ et sans catalyseur (SiO₂).

Tableau IV.A.1 : Quantité de CO_x émise dans la phase de désorption de l'acétaldéhyde.

	SiO ₂	CeZrO ₂
(CO+CO ₂) émis (μmol)	10,2	55,5

Les résultats confirment l'adsorption de l'acétaldéhyde sur les deux matériaux. En effet, des émissions importantes de CO₂ ont été observées lors de la TPD. De faibles émissions de CO sont également détectées. Le bilan carbone révèle que la totalité de l'acétaldéhyde adsorbée au cours de la phase d'adsorption est oxydée au cours de la TPD sous 10% O₂. La quantité adsorbée est cinq fois plus importante sur CeZrO₂ que sur la silice (**Tableau IV.A.1**) ce qui explique l'obtention d'un pic plus important dans les TPO sur CeZrO₂. L'oxydation de l'acétaldéhyde adsorbé commence vers 120°C et atteint un maximum vers 200°C (**Figure IV.A.8**). Ces températures correspondent aux températures des deux premiers pics obtenus dans la TPO de la **figure IV.A.6(a)**. Il est également intéressant de noter que la courbe d'émission de CO₂ obtenue lors de la TPD (**figure IV.A.8**) présente un pic principal et un épaulement aux plus hautes températures (280°C). Il semble ainsi que deux types de sites d'adsorption existent sur le support CeZrO₂.

Ces tests de vérification permettent donc d'expliquer la présence des pics à basse température sans, pour autant définir si ces différents pics sont liés à des espèces adsorbées de nature différentes ou des sites d'adsorption différents. Il serait intéressant de faire des analyses plus poussées, type FTIR, pour déterminer la nature exacte des espèces formées en surface mais ce n'est pas l'objectif de notre étude qui porte principalement sur le comportement des catalyseurs vis-à-vis des différents gaz d'échappement.

Pour terminer, les **figures IV.A.9.(a) et IV.A.9.(b)** présentent le détail des émissions de CO et CO₂ obtenues durant les TPO réalisées sur le support CeZrO₂ et sur l'inerte. Malgré une conversion totale du CH₃CHO à 300°C, son oxydation est partielle (formation de CO). Cette oxydation partielle est présente mais moins marquée en présence de CeZrO₂ ce qui est certainement dû à l'implication des oxygènes du support dans la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde.

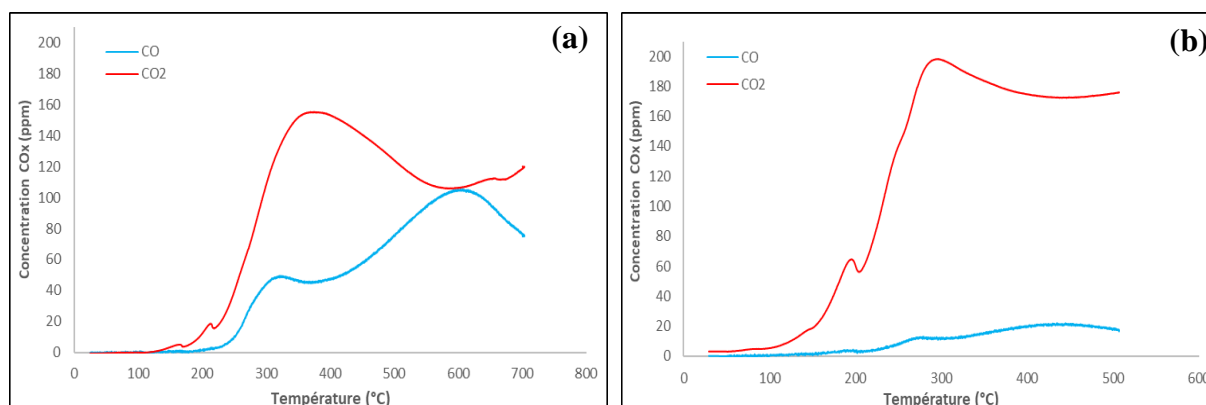


Fig IV.A.9. Emissions de CO et CO₂ lors de la conversion de l'acétaldéhyde (a) sans catalyseur (SiO₂), (b) sur CeZrO₂.

IV.A.2. Activité de CeZrO₂ en présence d'un mélange de gaz

Rappelons ici que l'intérêt de notre étude est l'évaluation des performances des catalyseurs dans des conditions semblables aux conditions réelles d'échappement où la présence de tous les gaz est simultanée. Deux situations seront présentées ici (**Tableau IV.A.2**): La première, avec le mélange CO+C₃H₆+NO+O₂/N₂ représentatif des échappements Diesel, et la seconde, contenant en plus de l'acétaldéhyde (CO+C₃H₆+CH₃CHO+NO+O₂/N₂), composition représentative des échappements biodiesel. Pour les deux situations, les tests ont été réalisés en absence et en présence de 5% de vapeur d'eau.

Tableau IV.A.2. Composition des mélanges réactionnels étudiés

	Mélange Diesel (MD)	Mélange Biodiesel (MBD)
Composition	300 ppm CO+300 ppm C ₃ H ₆ +400 ppm NO + 10% O ₂ / N ₂	300 ppm CO + 300 ppm C ₃ H ₆ +100 ppm CH ₃ CHO+ 400ppm NO + 10% O ₂ / N ₂

IV.A.2.1. Oxydation du mélange Diesel (MD)

Les figures IV.A.10.(a) et IV.A.10.(b) ci-dessous présentent la conversion du mélange Diesel et les conversions des gaz simples pour comparaison, en présence et en absence de vapeur d'eau.

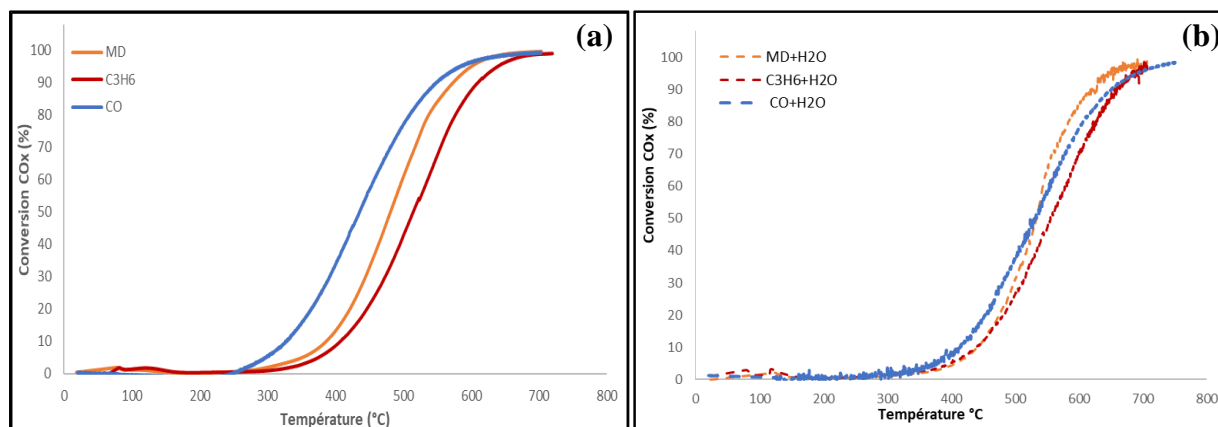


Fig IV.A.10. Courbes de conversion du CO, C₃H₆ et du mélange Diesel (MD) sur CeZrO₂ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Les résultats montrent qu'en absence d'eau, le mélange CO+C₃H₆ est converti dans la plage de température 250°C – 550°C. A une température donnée le taux conversion du mélange est toujours compris entre les taux de conversion des gaz CO et C₃H₆ présents isolément (**Figure IV.A.10.(a)**). Une oxydation totale du mélange est obtenue à une température de 590°C (courbe orange, **Figure IV.A.10.(a)**) contre 640°C pour le C₃H₆ seul (courbe rouge). Ce dernier résultat tend à proposer que la présence de CO simultanément à C₃H₆ favoriserait la conversion de ce dernier.

Malgré l'effet inhibiteur de l'eau, les courbes de la **figure IV.A.10.(b)** donnant les conversions des gaz seuls et dans le mélange sous H₂O, permettent de voir l'amélioration, même légère, de l'oxydation du C₃H₆ en présence de CO comme c'était déjà le cas sous atmosphère sèche. A partir de 530°C, la réaction du mélange est meilleure que les deux gaz séparés.

De la même façon que pour les gaz simples, la présence d'eau a un effet inhibiteur. Un ΔT de 53°C est enregistré sur la T₅₀ lorsque l'eau est présente dans le mélange réactionnel (**Figure IV.A.11**). Ceci a été attribué à l'adsorption compétitive de l'eau avec les gazeux, aux fortes interactions des groupement OH en surface et aussi aux espèces intermédiaires formées lors de la conversion du CO et C₃H₆ [22]. Même en présence d'eau, la présence de CO au côté de C₃H₆

dans le mélange réactionnel favorise légèrement l'oxydation de C_3H_6 , en particulier aux plus hautes températures.

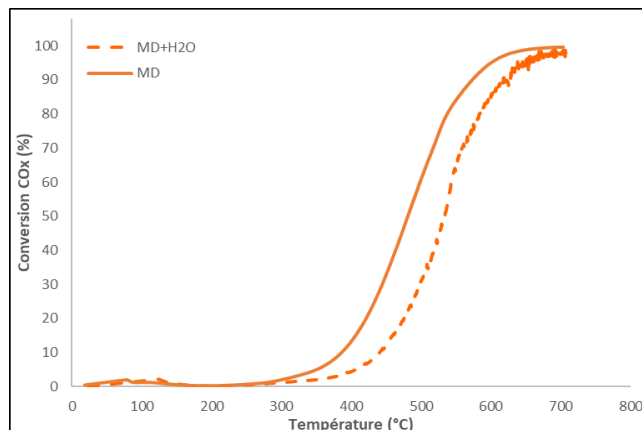


Fig IV.A.11. Courbes de conversion du MD en présence et en absence de l'eau.

Concernant le NO, sa conversion change également lorsqu'il est dans le mélange (**Figure IV.A.12**). Nous obtenons un maximum de 20% de conversion dans le mélange en absence d'eau, soit près de la moitié que celui obtenu en absence des gaz CO et C_3H_6 . Cette baisse peut aussi avoir comme origine une éventuelle participation du NO_2 formé dans le processus d'oxydation des gaz.

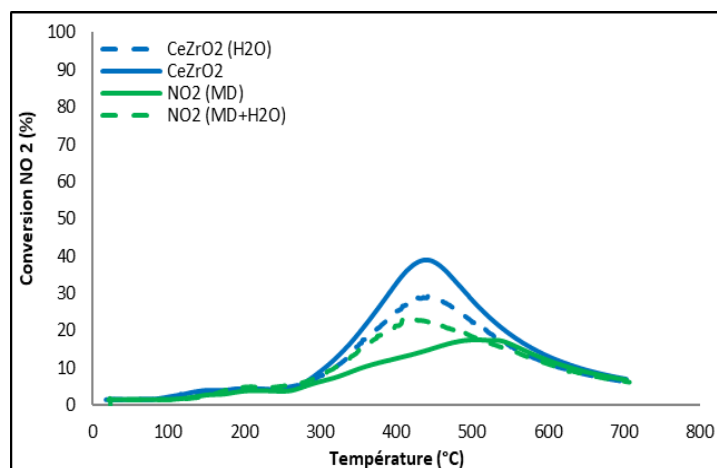


Fig IV.A.12. Courbes de conversion du NO en NO_2 , seul et dans le mélange MD en présence et en absence d'eau.

IV.A.2.2. Oxydation du mélange Biodiesel (MBD)

Les taux de conversion du mélange MBD, ainsi que ceux des gaz simples le constituant (CO et C₃H₆) sont présentés sur les **figures IV.A.13.(a)** et **IV.A.13.(b)** respectivement, en présence et en absence d'eau.

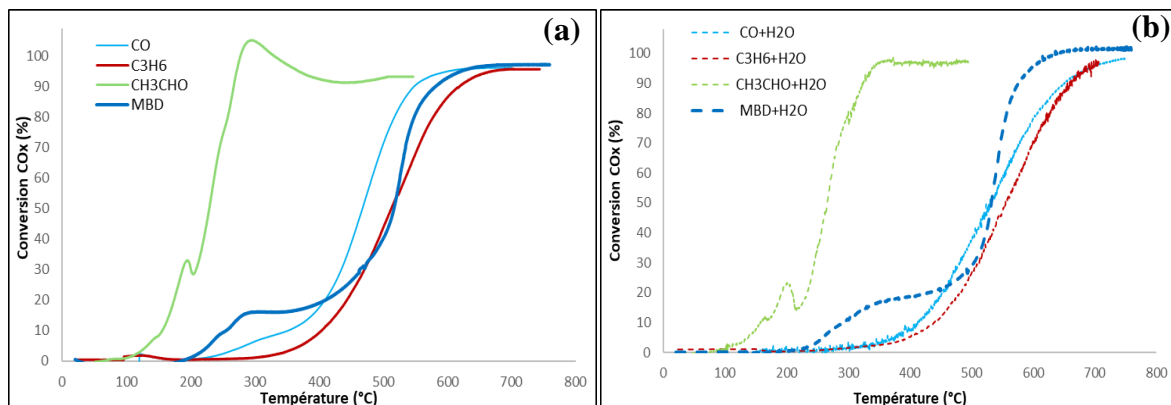


Fig IV.A.13. Courbes de conversion du CO, C₃H₆, CH₃CHO et du mélange MBD sur CeZrO₂ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

L'allure de la courbe d'oxydation du mélange MBD permet de distinguer deux étapes, chacune présentant un palier de conversion (**Figures IV.A.13.(a)** et **IV.A.13.(b)**). Tout d'abord, les émissions de CO_x commencent dès 180°C. Entre 180 et 280°C la conversion croît pour atteindre un premier palier à 280°C. Le taux de conversion (15% à ce premier palier) correspond à une concentration d'environ 200 ppm en CO_x. Ces température et teneur en CO_x correspondent exactement à celles obtenues lors de l'injection de l'acétaldéhyde seul, comme le montre la superposition des courbes présentée sur la **figure IV.A.14**. La présence du CO et du C₃H₆ dans le mélange ne semble donc pas perturber l'adsorption et la réaction de l'acétaldéhyde.

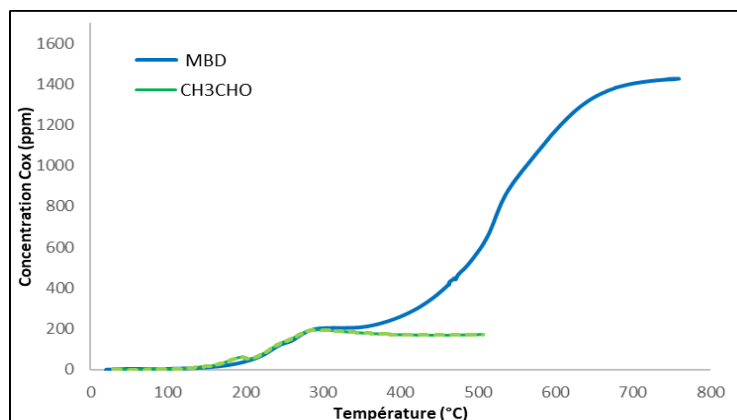


Fig IV.A.14. Comparaison des émissions de l'oxydation du MBD et l'oxydation de l'acétaldéhyde sur CeZrO₂, en absence d'eau.

A partir de 350°C, la conversion continue à augmenter indiquant le début de la réaction d'oxydation des autres gaz (CO et/ou C₃H₆) en plus de celle de l'acétaldéhyde. Pour identifier l'influence du mélange sur la réactivité de ces deux gaz, nous avons représenté, sur la **figure IV.A.15**, l'évolution, en fonction de la température, de la somme des émissions de CO_x calculées à partir des émissions obtenues lors de l'oxydation de chacun des trois gaz (CO, C₃H₆ et CH₃CHO) injectés isolément (courbe noire en pointillé) et comparer ces émissions à celles obtenus en présence du mélange BMD (courbe bleue).

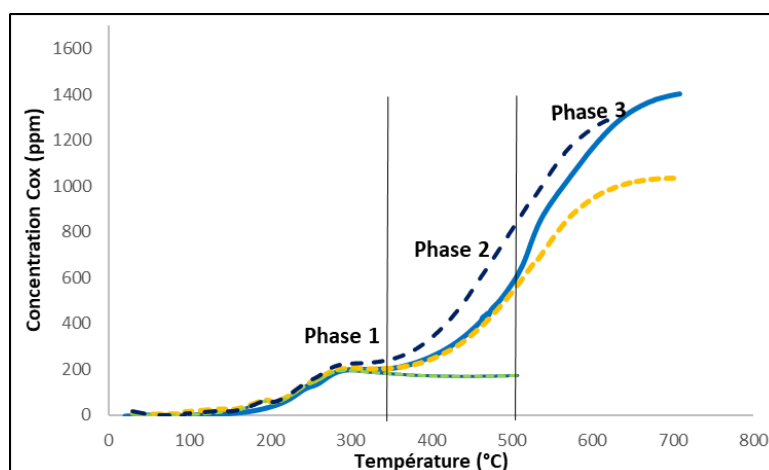


Fig IV.A.15. Comparaison des émissions expérimentales et calculées du mélange BioDiesel.
 Bleu : Courbe expérimentale des émissions du mélange BioDiesel.
 Vert : Courbe expérimentale des émissions de CH₃CHO
 Orange : Courbe calculée à partir des émissions CH₃CHO et C₃H₆.
 Noir en pointillé : Courbe calculée à partir des émissions de CH₃CHO, C₃H₆ et CO.

Après la phase 1, attribuée à l'oxydation de l'acétaldéhyde, il apparaît que la somme des émissions obtenues lors de l'oxydation de chacun des trois gaz (CO, C₃H₆ et CH₃CHO) injectés isolément (courbe noire en pointillé) se détache des émissions obtenues lors de l'injection du mélange MBD (courbe bleue). Les émissions du mélange MBD dans les phases 2 et 3 ne correspondent donc pas à la somme des émissions des trois gaz oxydés séparément.

Si nous prenons maintenant uniquement la somme des émissions de C₃H₆ et CH₃CHO (courbe jaune en pointillé), nous remarquons que dans la phase 2 (températures comprises entre 350°C et 500°C) les deux courbes, expérimentale et calculée, se superposent parfaitement ce qui indique que l'oxydation de C₃H₆ n'est pas perturbée par la présence des autres gaz (CO et CH₃CHO).

Dans la phase 3 (à partir de 500°C), la réaction d'oxydation du CO se rajoute à l'oxydation de C₃H₆ et CH₃CHO. La différence entre les deux courbes, expérimentale et calculée, montre une

baisse de conversion lorsque tous les gaz réagissent en même temps. Dans le mélange, un phénomène de compétition peut expliquer le ralentissement de la réaction liée principalement à la difficulté du CO à s'adsorber et/ou réagir sur les sites catalytiques lorsqu'il est dans le mélange.

Il ressort de cette comparaison que le phénomène de compétition des gaz souvent mis en avant pour expliquer la baisse de conversion dans le cas des mélanges ne doit pas être généralisé à tous les mélanges et sur toute la plage de température de réaction. L'analyse plus détaillée des résultats a permis de séparer le rôle de chaque gaz dans la conversion finale, en fonction de la température.

Dans notre cas, le C_3H_6 et le CH_3CHO s'oxydent indépendamment de la composition du mélange. Le CO et le NO, quant à eux, sont très impactés par la composition du mélange. Pour le NO, cela s'est traduit par une réduction de son pic de conversion et pour le CO, par le décalage de sa conversion vers des plus hautes températures.

En présence d'eau maintenant et sans surprise, cette dernière inhibe la réaction d'oxydation du mélange MBD (**Figure IV.A.16**).

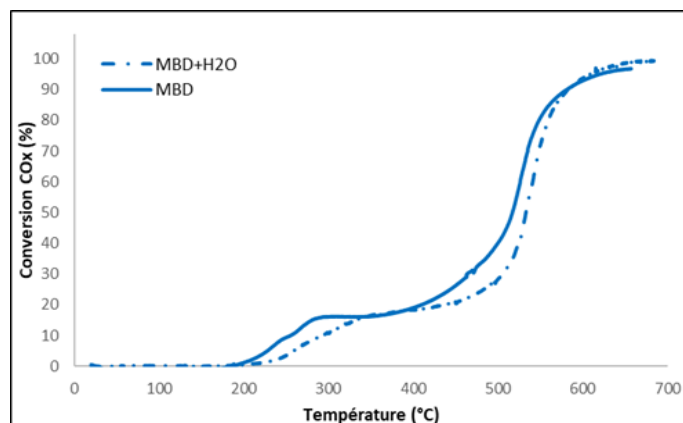


Fig IV.A.16. Courbes de conversion du MBD en présence et en absence d'eau.

L'écart entre les deux courbes, en présence et en absence de H_2O , est visible en début de réaction, entre $200^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$ correspondant à l'inhibition de la réaction d'acétaldéhyde qui se fait à ces températures. L'effet est de nouveau visible sur la courbe dans l'intervalle $400^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ lorsque la réaction des autres constituants du gaz (CO et C_3H_6) s'ajoute à celle de l'acétaldéhyde. L'oxydation du NO est également différente lorsqu'il est dans le mélange. La **Figure IV.A.17** montre une plus faible formation de NO_2 dans le mélange MBD.

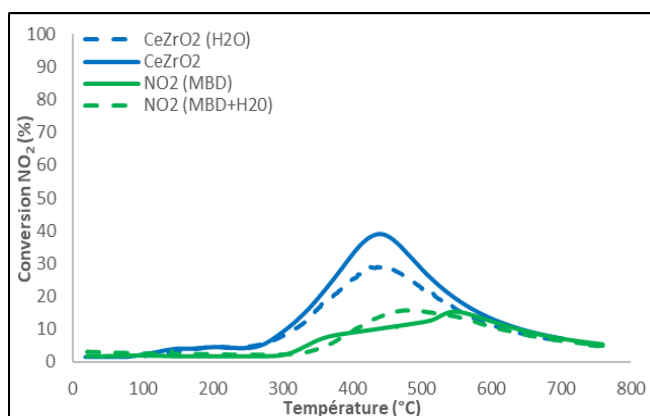


Fig IV.A.17. Formation de NO_2 seule et dans le MBD, en présence de CeZrO_2 .

Le bilan $\text{NO}+\text{NO}_2$ est toujours égale à 400 ppm. L'écrasement du pic n'est donc pas lié à un éventuel phénomène d'adsorption de NO et/ou NO_2 à la surface du catalyseur.

Le NO_2 est un gaz oxydant, sa participation dans l'oxydation du mélange n'est pas à écarter. En revanche, la superposition des courbes d'oxydation du mélange Biodiesel, obtenue en présence de NO , avec les courbes d'oxydation de C_3H_6 et CH_3CHO réalisées sous oxygène seul (phase 1 et 2, **Figure IV.A.15**), permet de minimiser l'implication de NO_2 , si elle a lieu, dans le processus d'oxydation des gaz comparé à celle de l'oxygène.

Pour finir, nous avons comparé les deux courbes d'oxydation du Biodiesel et du Diesel sur les **figures IV.A.18.(a)** et **IV.A.18.(b)**, en présence et en absence de H_2O respectivement.

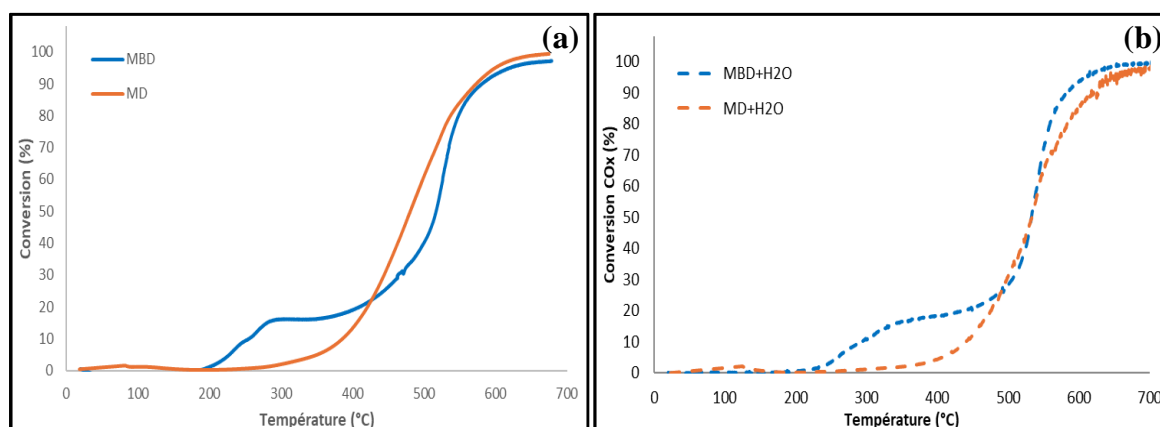


Fig IV.A.18. Comparaison de l'oxydation du MD et MBD sur CeZrO_2 (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Malgré une oxydation qui commence plus tôt dans le cas du Biodiesel (à 200°C), liée, comme expliquée auparavant à la conversion de l'acétaldéhyde, la réaction du mélange Diesel devient plus rapide entre 430°C et 530°C . Ceci a été expliqué par l'effet bénéfique du CO sur la

réaction de C_3H_6 dans le MD. Cet effet semble disparaître en présence de l'acétaldéhyde dans le mélange MBD. Après $530^\circ C$, les oxydations du MBD et MD se suivent et nous obtenons une conversion totale à $600^\circ C$. En présence d'eau (**Fig IV.A.18.(b)**), la conversion totale du BioDiesel est atteinte à $590^\circ C$, avant celle du Diesel qui se fait à $620^\circ C$. Pour tous les mélanges, l'oxydation se fait à des températures très supérieures à celle rencontrées dans les échappements Diesel qui elles varient entre $300^\circ C$ et $400^\circ C$.

IV.A.3. Effet des éléments inorganiques (Na et P) sur l'oxydation des gaz

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, une des principales différences entre le Diesel d'origine fossile et le Biodiesel est la présence de traces d'éléments inorganiques provenant des étapes de sa fabrication ou de sa source. La présence de ces éléments peut conduire à terme à l'empoisonnement des catalyseurs. Nous développerons dans cette partie l'effet de la contamination du support $CeZrO_2$ par les éléments inorganiques Na (1,6%) et P (5,6%) sur l'oxydation du mélange Biodiesel ($CO + C_3H_6 + CH_3CHO + NO$), en présence et en absence d'eau.

A. Effet de contamination au sodium (Na)

Les **figures IV.A.19.(a)** et **IV.A.19.(b)** présentent la conversion du MBD sur le catalyseur $CeZrO_2$ avant et après contamination au sodium, en présence et en absence de H_2O respectivement.

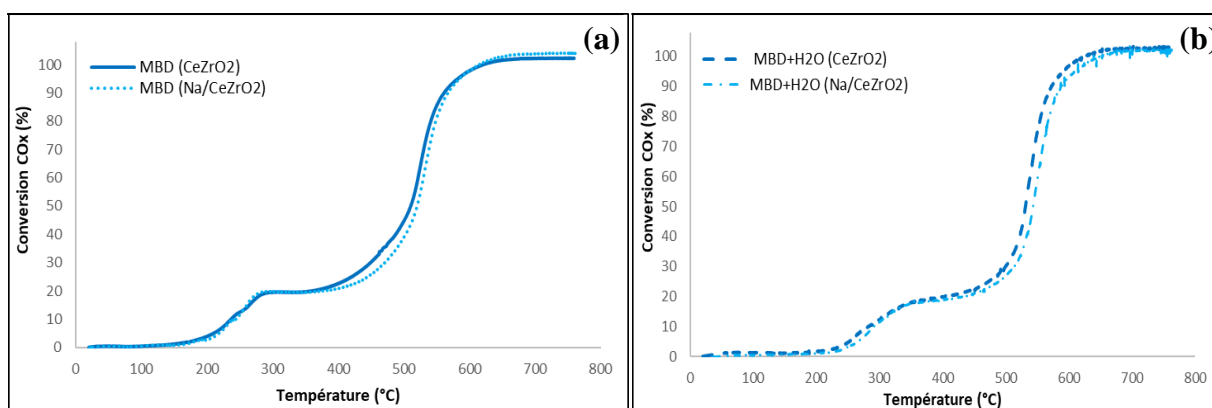


Fig IV.A.19. Courbes de conversion du MBD sur le $CeZrO_2$ et $Na/CeZrO_2$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

A première vue, la contamination au sodium ne semble pas sensiblement modifier les performances du support $CeZrO_2$ que ce soit en présence ou en absence d'eau (**Figures IV.A.19.(a)** et **IV.A.19.(b)**). L'analyse des produits de la réaction montre au contraire, un effet

de la présence du sodium sur les concentrations de CO et de CO₂ enregistrées. Un exemple des concentrations de CO et CO₂ est présenté sur la **figure IV.A.20**.

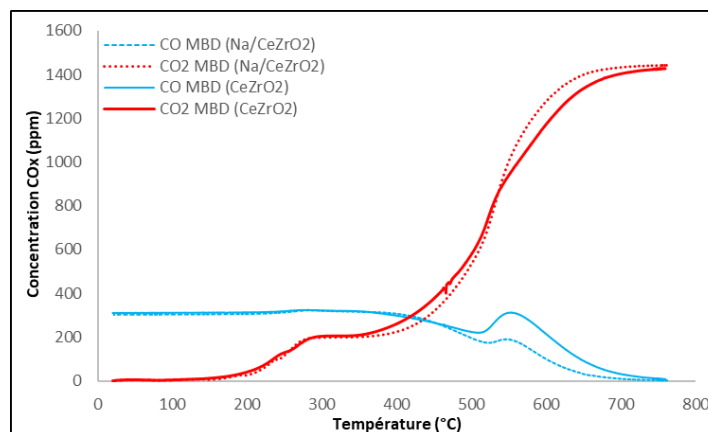


Fig IV.A.20. Emissions de CO et CO₂ du MBD sur CeZrO₂ et Na/CeZrO₂, en absence d'eau.

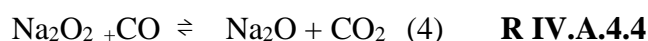
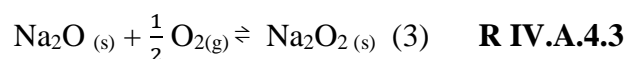
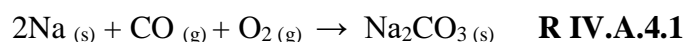
Tout d'abord, nous pouvons remarquer sur la **figure IV.A.20** que le début de la conversion du MBD ($T < 280^{\circ}\text{C}$), qui correspond à l'oxydation de l'acétaldéhyde, est le même en présence et en absence de contamination au sodium. L'influence de la présence du sodium s'observe plutôt après 500°C . En effet, à ces températures, les émissions de CO sont moins importantes en présence du catalyseur imprégné de sodium. Cette réduction du CO est accompagnée d'une augmentation du CO₂ formé, ce qui donne au finale un taux de conversion quasi-identique entre le support contaminé et non contaminé mais avec des sélectivités différentes de CO et CO₂ (**Fig IV.A.20** et **Tab. IV.A.3**)

Tableau IV.A.3. Emissions de CO et CO₂ sur le support CeZrO₂ et Na/CeZrO₂ à T_{max} de CO.

	Sans H ₂ O		Avec H ₂ O	
	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)
MBD (CeZrO₂)	312	948	487	777
MBD (Na/CeZrO₂)	190	1000	306	900

Il est à rappeler ici que la réductibilité du support CeZrO₂ baisse vers 600°C comme le montre la TPR du support (**Chapitre III**) et de ce fait la participation de l'oxygène du support diminue ce qui peut expliquer la formation de CO à ces températures. D'un autre côté, le sodium peut former des carbonates (Na₂CO₃) en présence de CO et O₂ selon l'équation (**R IV.A.4.1**). Ces carbonates formés à la surface du support peuvent bloquer l'accès aux sites catalytiques mais à

plus haute température, les carbonates se décomposent et donnent le peroxyde de sodium Na_2O_2 , qui est considéré comme oxydant fort, selon les équations suivantes : [23-26]



L'oxydation du NO est également impactée par la présence de Na. La conversion à T_{max} passe de 40% (sans H_2O) et 35% (avec H_2O) sur le catalyseur frais à 11% et 9% respectivement sur le catalyseur contaminé. Cette baisse de conversion en présence de Na est probablement dû aux blocages des sites par les carbonates Na_2CO_3 formés.

Il est à préciser ici que même en présence de contamination, le bilan $\text{NO} + \text{NO}_2$ est vérifié pour l'ensemble des situations étudiées. La présence d'une espèce azotée dans le gaz autre que NO et NO_2 est donc exclue.

B. Effet de contamination au Phosphore (P)

Les courbes de conversion du MBD sur les catalyseurs frais et contaminé au phosphore sont présentées sur les **figures IV.21.(a)** et **IV.21.(b)**.

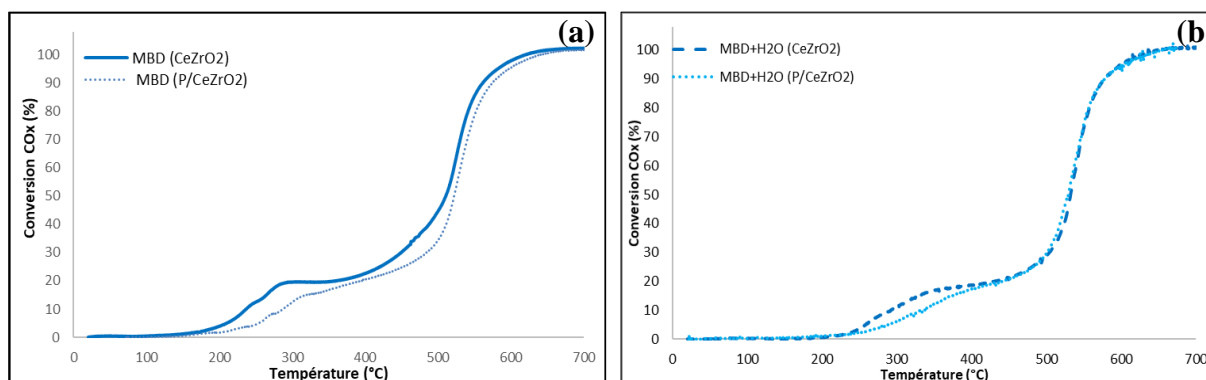


Fig IV.A.21. Courbes de conversion du MBD sur le CeZrO_2 et P/CeZrO_2 . (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Nous remarquons un léger effet du phosphore sur la conversion du MBD en absence d'eau (**figure IV.A.21.(a)**). En présence d'eau, l'effet est observé uniquement à $T < 400^\circ\text{C}$ (**figure IV.A.21.(b)**). L'impact de la contamination au phosphore porte également sur la sélectivité. L'analyse des émissions de CO et CO_2 montre une formation de CO très importante après

contamination au P qui atteint son maximum à 580°C. Un exemple des émissions obtenues en présence du phosphore est donné dans la **Figure IV.A.22**.

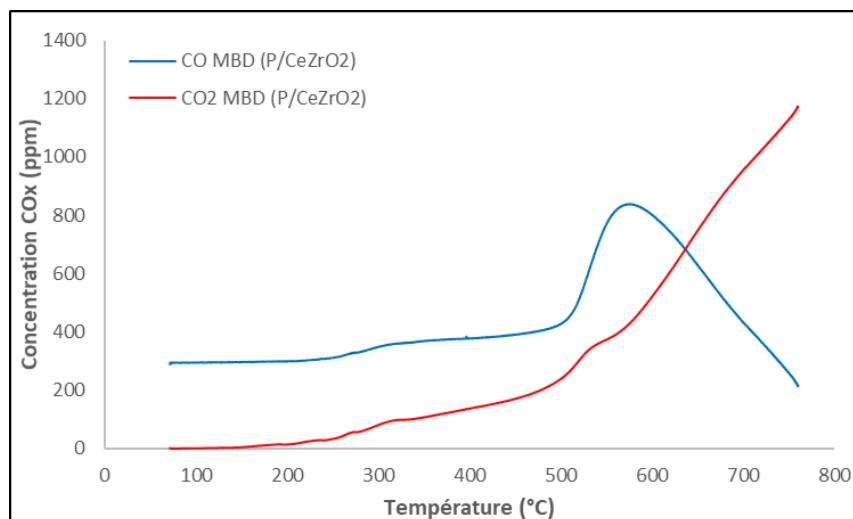


Fig IV.A.22. Emissions de CO et CO₂ lors de l'oxydation du MBD sur P/CeZrO₂.

L'ensembles des émissions CO et CO₂ obtenues à 580°C (température du pic de formation de CO) en présence des contaminants est donné sous formes d'histogramme dans la figure **IV.A.23**.

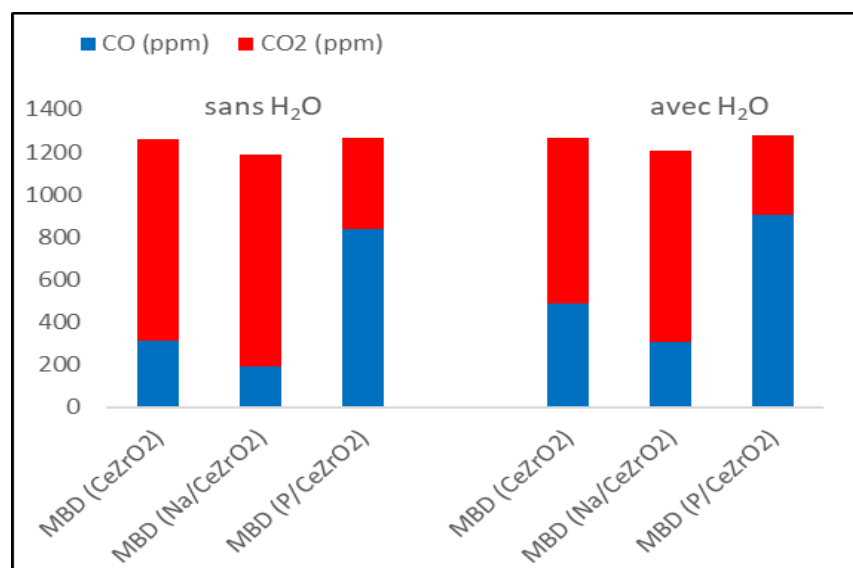


Fig IV.A.23. Histogramme des concentrations de CO et CO₂ obtenues sur CeZrO₂ et P/CeZrO₂ à 580°C (T_{max} de formation de CO).

Le phosphore est reconnu comme poison catalytique affectant les catalyseurs d'échappement Diesel. Son affinité pour le cérium entraîne la formation de phosphates de cérium CePO₄ qui

réduit considérablement le cycle redox du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} [27-31]. En plus de cette perturbation du cycle redox du cérium, les phosphates ont un effet recouvrant de la surface du support. La surface spécifique du support diminue après la contamination, elle passe de 100 m^2/g pour le support non contaminé à 64 m^2/g après ajout du phosphore.

Comme pour le sodium, la réaction d'oxydation du NO est ralentie en présence du Phosphore. Ces taux chutent de 40% (sans H_2O) et 35% (en présence de H_2O) sur le support frais à 5% et 3,5% en absence et en présence de H_2O , respectivement sur catalyseur P/CeZrO₂.

IV.A.3. Conclusion

L'étude de la réactivité du support montre que le CeZrO₂ oxyde l'ensemble des gaz constituant les échappements Diesel et Biodiesel à des températures différentes en fonction de la nature du gaz. Les températures restent néanmoins élevées et supérieures à celles d'un échappement Diesel (300 à 400°C) d'où la nécessité d'ajouter d'une phase plus active au support CeZrO₂.

Les réactions d'oxydation des mélanges gazeux se font généralement à des températures plus élevées que celles de l'oxydation de chacun des gaz pris individuellement. Cette observation est souvent traduite comme étant la résultante d'une compétition entre les divers gaz du mélange pour l'occupation des sites actifs. Dans notre cas, les mélanges s'oxydent à plus hautes températures mais les gaz ne sont pas tous impactés par cet effet de compétition à s'adsorber sur la surface du catalyseur. Le C₃H₆ et le CH₃CHO par exemple, s'oxydent dans le mélange indépendamment des autres gaz. L'oxydation du NO et principalement celle de CO semblent en revanche très dépendante de la composition gazeuse. La présence de d'eau réduit les performances du support. Des groupements OH persistants se forment en surface limitant l'adsorption des gaz et inhibent la mobilité d'oxygène [6].

Pour l'effet du changement de la composition des gaz d'échappement entre Diesel et Biodiesel, la présence de l'acétaldéhyde, caractérisant les mélanges gazeux issus de la combustion de Biodiesel, même si elle n'améliore pas la réaction, elle n'a pas, non plus, d'effet inhibiteur et ce même dans les conditions les plus défavorables.

La contamination aux éléments inorganiques Na et P, eux aussi caractéristiques de la combustion de Biodiesel, réduit la surface spécifique du CeZrO₂. Dans le cas du sodium, un effet positif sur la formation du CO a été obtenu à haute température, en présence et en absence d'eau. Le phosphore par contre favorise la formation de CO quel que soit le mélange.

Partie IV.B. Oxydation des gaz sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC

Après avoir exploré, dans la partie A de ce chapitre, la réactivité du support catalytique CeZrO₂ vis-à-vis de l'oxydation des composés gazeux, nous allons présenter dans cette partie les résultats obtenus sur les deux catalyseurs d'or synthétisés par dépôt-précipitation (Au/CeZrO₂-DP) et réduction chimique (Au/CeZrO₂-RC). La réactivité sera évaluée dans l'oxydation des gaz en présence et en absence d'eau ainsi qu'en présence d'éléments inorganiques (Na et P).

Les catalyseurs à base d'or sont des catalyseurs très actifs pour différentes réactions d'oxydation et notamment pour la réaction d'oxydation du CO à basse température. Cependant, ces catalyseurs présentent un inconvénient lors de leurs expositions à des températures très élevées et même à la vapeur d'eau. Dans ces cas, les catalyseurs risquent de se désactiver à cause de l'agglomération et du grossissement des nanoparticules d'or [32-34]. Afin de stabiliser nos catalyseurs, nous avons procédé au préalable à un traitement hydrothermal (THT) selon le protocole décrit par P. Anguita [22]. Ce traitement consiste à faire exposer les deux catalyseurs d'or à une atmosphère contenant 5% d'eau, maintenue à une température constante de 500°C pendant 6 heures. L'effet et l'importance de ce traitement sur la réactivité des catalyseurs seront illustrés à travers l'étude de la réaction d'oxydation du CO sur les catalyseurs avant et après le traitement hydrothermal.

Comme pour le support seul, les résultats seront analysés et discutés en termes de conversion. Les résultats partiels d'émissions en NO, NO₂, CO et CO₂ ne seront donnés que dans certains cas, pour tenter d'expliquer un comportement particulier et/ou pour compléter des informations sur une réaction donnée.

IV.B.1. Oxydation des gaz individuels

IV.B.1.1. Oxydation du CO

La réaction d'oxydation du CO sur les deux catalyseurs d'or ainsi que le support CeZrO_2 est présentée sur la **Figure IV.B.1**. Ces résultats sont obtenus avant le traitement hydrothermal (THT).

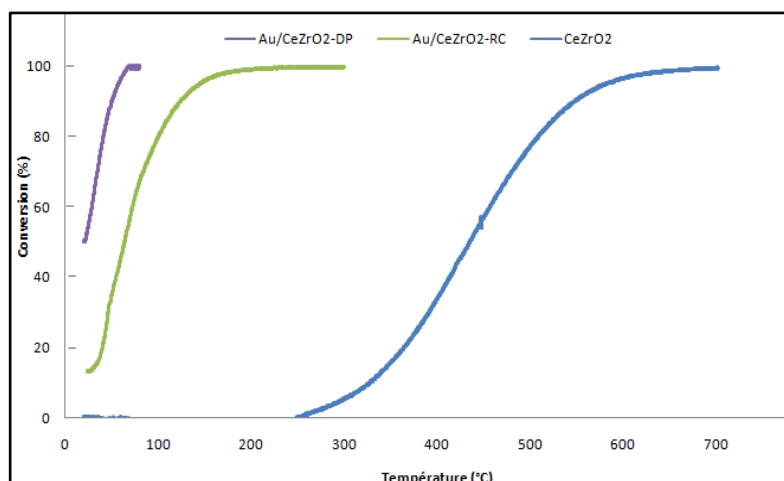


Fig IV.B.1. Oxydation du CO sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ avant THT.

En présence de CeZrO_2 , l'oxydation du CO se produit à des températures élevées avec une T_{50} de 435°C. L'ajout de l'or provoque une diminution significative de la température d'oxydation du CO. La T_{50} est de seulement 20°C pour le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et de 75°C pour le catalyseur synthétisé par réduction chimique, $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, ce qui est en accord avec la littérature [35-36].

Nous avons également tracé les variations de la vitesse d'oxydation du CO ramenée au gramme d'or (**figure IV.B.2**) afin de s'assurer que dans notre cas, la performance du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ ne soit pas due à sa teneur plus élevée en Au. En effet, l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique (**chapitre III**) a permis de déterminer les teneurs réelles en Au dans les catalyseurs synthétisés et qui sont 1,6% Au pour le $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et 1,2% Au dans $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

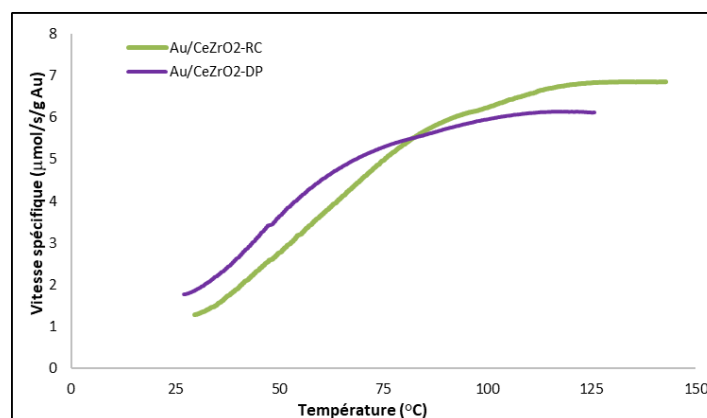


Fig IV.B.2. Comparaison des vitesses spécifiques d'oxydation du CO sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

La figure montre que la vitesse spécifique de conversion du CO sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP est supérieure à celle obtenue sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC pour les températures inférieures à 65°C. La vitesse sur Au/CeZrO₂-RC devient plus importante après 70°C mais ceci n'est pas significatif car la conversion du CO sur Au/CeZrO₂-DP à ces températures est quasiment totale et la vitesse atteint de ce fait le palier.

L'effet de la méthode de synthèse des catalyseurs à base d'or supporté sur la réaction d'oxydation du CO a été également remarqué par L. F Cordoba et A. Martinez-Hernandez [37]. Aussi, il a été démontré que les catalyseurs à base d'or obtenus par dépôt-précipitation sont plus actifs car cette méthode permet le dépôt de nanoparticules d'or directement sur la surface du cérium. Elle permet également de former les espèce Au³⁺ et d'avoir de très faible teneur en Cl⁻ restant après l'étape de lavage lors de la synthèse du catalyseur [38-40]. Ceci est en accord avec nos résultats XPS où le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation contient de l'or métallique ainsi qu'une certaine teneur (7,6 %) de Au³⁺ contrairement au catalyseur synthétisé par réduction chimique Au/CeZrO₂-RC qui est constitué uniquement de particules d'or à l'état métallique (Au⁰).

Selon diverses études, l'étape cruciale de l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température implique la dissociation de l'oxygène gazeux sur les nanoparticules de l'or [41-43] et la présence de Au³⁺ peut conduire à l'augmentation de la quantité d'espèces oxygénées actives de surface en raison de la diminution de la densité d'électron des atomes de Au [44].

IV.B.1.1.1. Effet du traitement hydrothermal sur la stabilité des catalyseurs

La réaction d'oxydation du CO a été répétée 3 fois sur chacun des catalyseurs et à chaque fois, la réaction se fait à basse température mais les cycles de répétition ne sont pas superposables comme le montrent les figures **Fig IV.B.3 (a)** et **(b)**.

Ces mêmes tests ont été réalisés sur les catalyseurs d'or après le traitement hydrothermal (THT). Les résultats obtenus sont donnés sur les figures **Fig IV.B.4 (a)** et **(b)**.

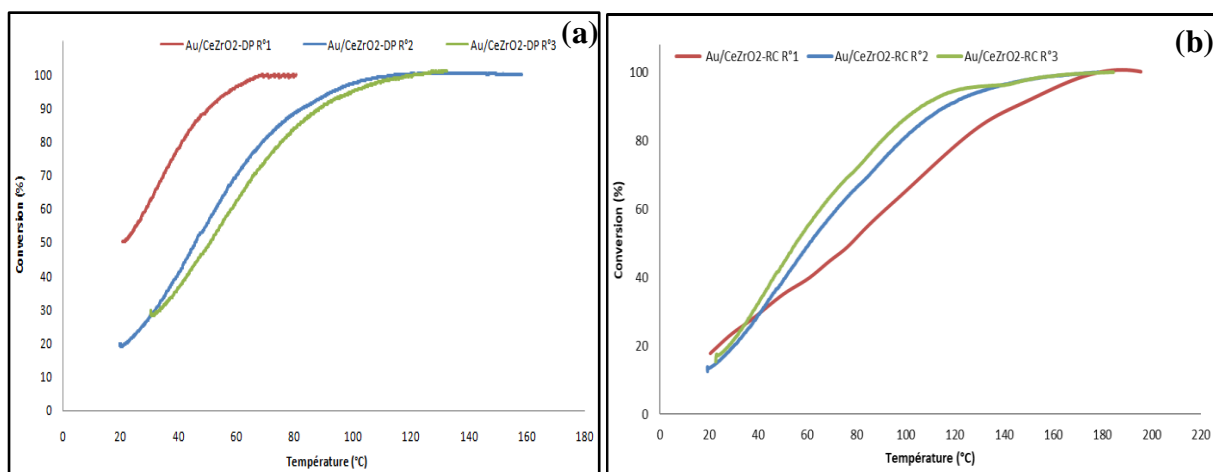


Fig IV.B.3. Réactions cycliques d'oxydation du CO sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC avant traitement hydrothermal .

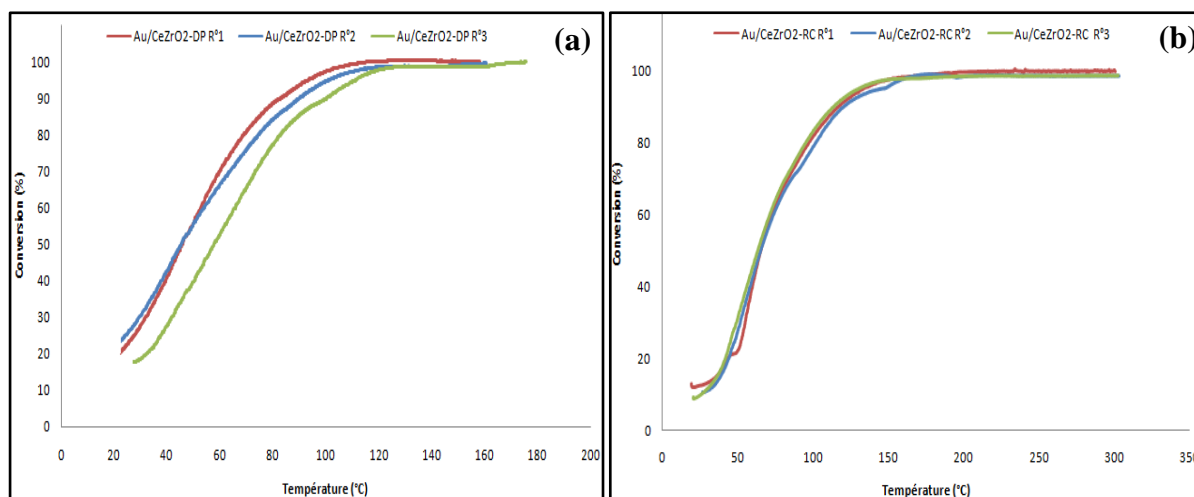


Fig IV.B.4. Réactions cycliques d'oxydation du CO sur (a) Au/CeZrO₂-DP et (b) Au/CeZrO₂-RC après traitement hydrothermal.

Les résultats avant et après traitement hydrothermal (THT) présentent une comparaison intéressante entre les deux méthodes de synthèse. Avant traitement hydrothermal, le premier

cycle sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP présente la meilleure performance avec une conversion totale du CO à 65°C. Après ce premier cycle, les performances du catalyseur baissent mais sont plus au moins proches entre le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle. Cette baisse est liée au grossissement des nanoparticules de l'or lors de leurs expositions à la température et à la vapeur d'eau [3], ce qui a été confirmé dans notre cas par les analyses DRX (**Chapitre III**) où le pic caractéristique de Au initialement, indétectable sur le diffractogramme de Au/CeZrO₂-DP devient visible à 38,2° en 2θ après le traitement hydrothermal. En revanche, les performances du catalyseur synthétisé par réduction chimique Au/CeZrO₂-RC sont très proches d'un cycle à un autre avant traitement hydrothermal. Après le traitement, les cycles deviennent parfaitement superposables témoignant de la grande stabilité réactionnelle de ce catalyseur, et donc le catalyseur Au/CeZrO₂-RC est plus stable que Au/CeZrO₂-DP.

Pour toutes les réactions qui vont suivre, les tests d'oxydation seront effectués sur les catalyseurs après le traitement hydrothermal.

IV.B.1.2. Oxydation du NO

Les résultats d'oxydation du NO sur les deux catalyseurs en comparaison avec ceux obtenus pour le support sont présentés sur **la figure IV.B.5.(a)** en absence d'eau et sur **la figure IV.B.5.(b)**, en présence d'eau.

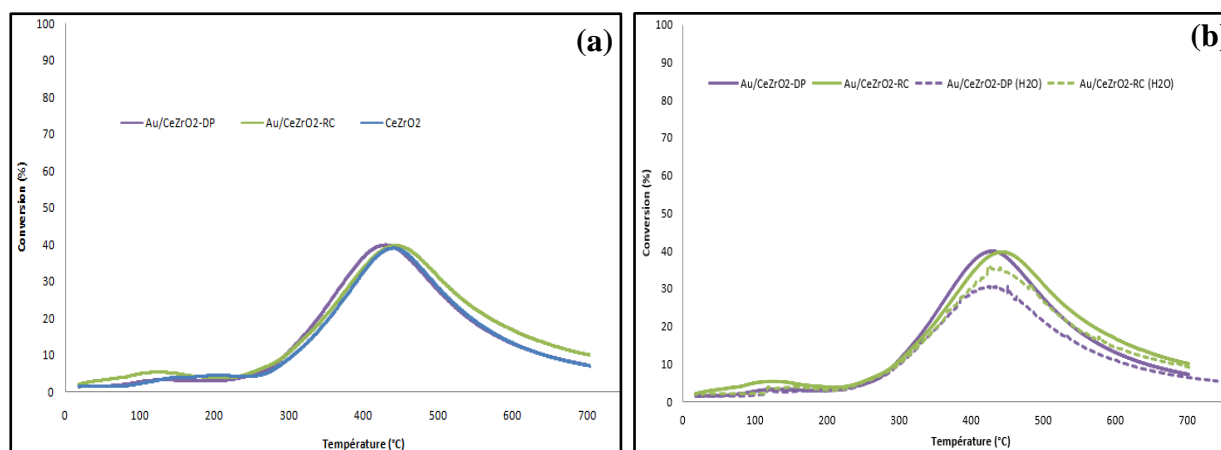


Fig IV.B.5. Courbes de conversion du NO sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence et (b) en présence d'eau.

La **figure IV.B.5** révèle une similarité dans l'oxydation de NO sur les trois catalyseurs, avec des maximas de 39% de conversion à 415°C, 427°C et 425°C pour respectivement Au/CeZrO₂-DP, Au/CeZrO₂-RC et CeZrO₂. Une légère différence est observée pour le

catalyseur Au/CeZrO₂-RC qui présente en plus une certaine activité, faible mais perceptible de conversion de NO à basse température (avant 200°C). Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux sont meilleurs par rapport à ceux observés (26% de conversion) sur un catalyseur à base d'or Au/Ce_{0.85}Zr_{0.15}O₂ préparé par E. M. Iwanek et al. [45] et même sur un catalyseur de référence à base de platine-palladium synthétisé par P. Anguita et al. [46].

En présence d'eau (**Figure IV.B.5.(b)**), les résultats indiquent un effet négatif sur cette réaction, en particulier sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP. La conversion maximale de NO en NO₂ sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP passe de 40%, à une température de 415°C, en absence d'eau, à 30%, à 410°C, en présence d'eau. Avec le catalyseur Au/CeZrO₂-RC, l'effet de l'eau est plus faible. Le maximum de conversion diminue de 40% en absence d'eau à 35% en présence d'eau.

IV.B.1.3. Oxydation du C₃H₆

Les **figures IV.B.6.(a) et IV.B.6.(b)** présentent les profils de conversion du C₃H₆ sur les catalyseurs d'or en absence et en présence d'eau, respectivement.

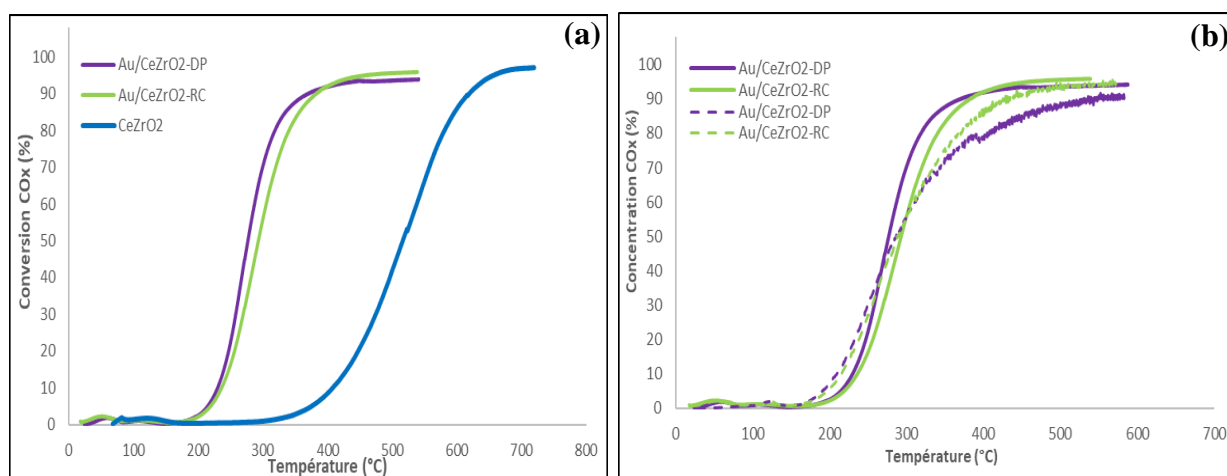


Fig IV.B.6. Courbes de conversion du C₃H₆ sur CeZrO₂ et Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence et (b) en présence d'eau.

La comparaison entre les courbes de conversion du propylène sur les catalyseurs montre l'effet bénéfique de l'or sur cette réaction. La T₅₀ est significativement réduite, passant de 514°C sur le support seul à 275°C et 294°C sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC respectivement. Les résultats obtenus sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP sont très semblables à ceux rapportés par R. Cousin et al. [50], ainsi que par M. Ousmane et al. [51], avec des T₅₀ de 255°C et 270°C respectivement.

Les résultats montrent également que la présence d'eau dans le mélange gazeux a un léger effet bénéfique à basse température (<250°C), **figure IV.B.6.(b)**. Cet effet a été également remarqué par R. Caporali et al [52].

IV.B.1.3.1. Effet de la méthode de synthèse

Les deux catalyseurs d'or sont très actifs dans la conversion du C_3H_6 . La comparaison des vitesses spécifiques présentées sur les **figures IV.B.7.(a)** et **IV.B.7.(b)** montrent clairement qu'en absence d'eau, les deux catalyseurs sont semblables et la différence dans la conversion est dû uniquement à la quantité d'or supérieure dans le cas du catalyseur Au/CeZrO₂-DP. En présence d'eau, le catalyseur Au/CeZrO₂-RC est meilleur. La vitesse spécifique à 280°C (T_{50}) par exemple est de 0,40 $\mu\text{mol/s.gAu}$ pour Au/CeZrO₂-DP et 0,55 $\mu\text{mol/s.gAu}$ pour Au/CeZrO₂-RC (**Fig. IV.B.7.(b)**).

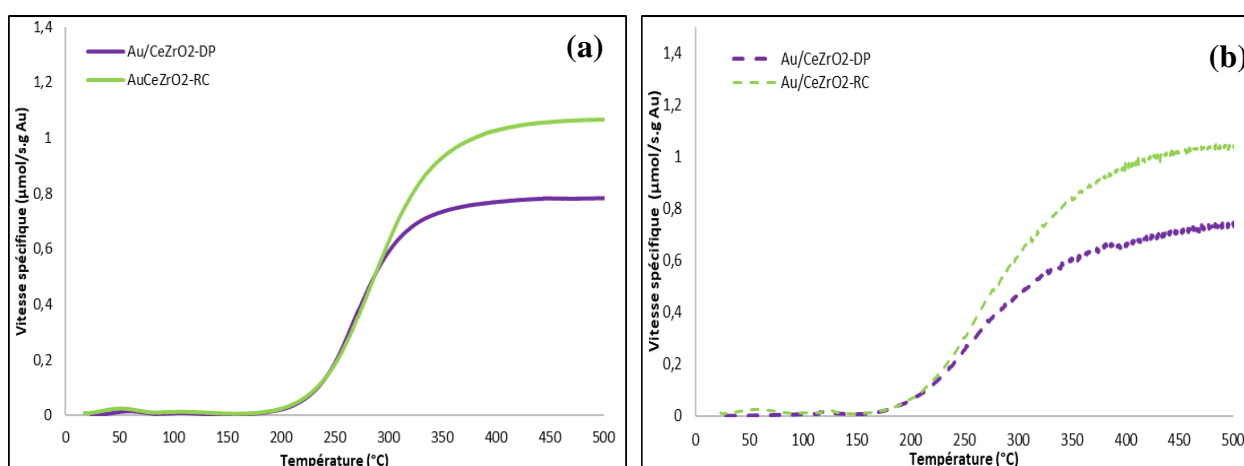


Fig IV.B.7. Variation des vitesses spécifiques de conversion du C_3H_6 sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence et (b) en présence d'eau.

IV.B.1.4. Oxydation du CH₃CHO

L'oxydation de l'acétaldéhyde sous oxygène a été étudiée en température programmée en présence et en absence d'eau sur les deux catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC. Les **figures IV.B.8.(a)** et **IV.B.8.(b)** présentent les résultats obtenus en superposant les courbes de conversion des catalyseurs d'or avec celles obtenues sur le support CeZrO₂.

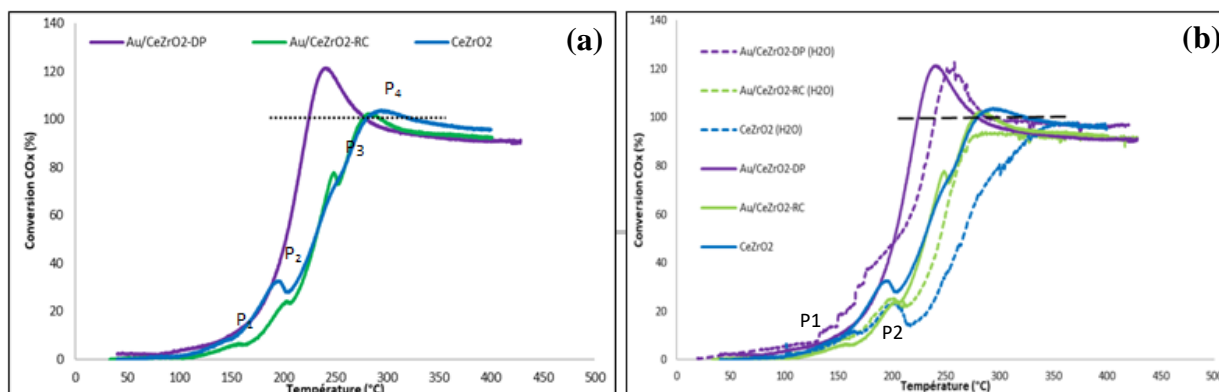


Fig IV.B.8. Courbes de conversion du CH_3CHO sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence, (b) en présence et en absence d'eau.

La **figure IV.B.8.(a)** montre un comportement différent entre les deux catalyseurs d'or dans l'oxydation de l'acétaldéhyde. A basse température (avant 210°C), l'oxydation est ralentie en présence de $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ par rapport au support seul, Après cette température, la courbe de $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ rejoint celle de CeZrO_2 ce qui peut indiquer que l'oxydation de l'acétaldéhyde s'effectue principalement sur le support. Dans ces deux cas, la T_{50} est de 230°C .

Le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ se comporte différemment. En présence de ce catalyseur, l'oxydation est efficace à basse température. La T_{50} est obtenue à 200°C . Il semblerait, au vu de l'allure de la courbe d'évolution de la conversion en fonction de la température (**Figure IV.B.8.(a)**), que l'adsorption de l'acétaldéhyde soit plus importante sur le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et s'opère selon un mécanisme différent du fait de la disparition des pics P_1 , P_2 et P_3 . Dans ce cas, l'acétaldéhyde et/ou des espèces intermédiaires adsorbées en surface s'oxyderaient en une fois lorsque la température est suffisante. Des tests supplémentaires d'adsorption de l'acétaldéhyde sur les catalyseurs d'or ont été effectués en suivant le protocole décrit dans la **section IV.A.2.1.4**. Les résultats sont présentés sur la **figure IV.B.9** et le **tableau IV.B.1**

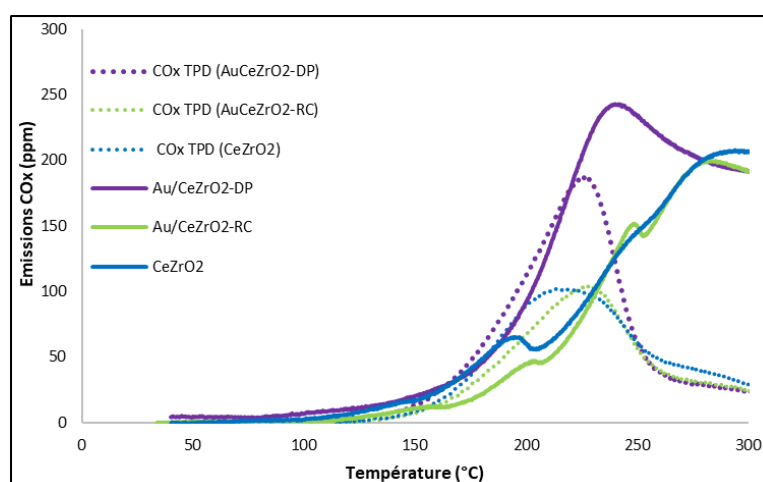


Fig IV.B.9. Superposition des courbes TPO et TPD du CH_3CHO sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et CeZrO_2 .

Tableau IV.B.1. Quantités de CO_x émises lors de la phase de désorption de l'acétaldéhyde.

	CeZrO_2	$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$	$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$
CO_x (μmol)	55,5	68	44,5

La **figure IV.B.9** montre les émissions de CO_x obtenues lors des TPD (courbes en pointillés) effectuées sous $10\% \text{O}_2/\text{N}_2$ après des phases d'adsorption de l'acétaldéhyde à 100°C , en superposition avec les courbes TPO de l'acétaldéhyde (courbes pleines) sur les différents matériaux. Comme pour le CeZrO_2 , l'oxydation des espèces adsorbées sur les catalyseurs d'or ($\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$) se fait principalement entre 150° et 250°C .

L'intensité des courbes TPD et TPO sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ sont très semblables. La quantité d'acétaldéhyde adsorbée sur ce dernier (**Tableau IV.B.1**), est la plus importante ce qui peut expliquer ses performances, elle est suivie de celle sur le support et enfin sur le $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ toujours en accord avec les TPO obtenues.

En présence d'eau (**figure IV.B.8.(b)**) l'oxydation de l'acétaldéhyde n'est que très peu impactée par cette dernière dans le cas du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Sous les deux atmosphères, sèche et humide, les courbes de conversion se superposent sur une grande plage de températures pour ce catalyseur. Un petit écart est constaté entre 200 et 250°C correspondant à la disparition des pic P_3 et P_4 en présence d'eau. Ceci peut être dû à une plus faible quantité d'acétaldéhyde adsorbée en présence d'eau. Le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ est en revanche plus sensible à l'eau. La réaction des espèces adsorbées est plus rapide avant 200°C en présence d'eau dans le mélange réactionnel. Après cette température, la réaction est moins rapide qu'en absence d'eau

et le pic de désorption/oxydation des espèces adsorbées se déplace légèrement vers les hautes températures. Cependant, le catalyseur Au/CeZrO₂-DP reste plus performant dans la conversion de l'acétaldéhyde comparé au support et au catalyseur Au/CeZrO₂-RC que ce soit en présence ou en absence d'eau.

IV.B.2. Activité des catalyseurs à base d'or en présence d'un mélange complexe de gaz

IV.B.2.1. Oxydation du mélange Diesel (MD)

Avant de commencer la comparaison des taux de conversion du MD en fonction des catalyseurs et des conditions opératoires, nous avons essayé d'identifier si une oxydation incomplète du C₃H₆ peut avoir lieu dans ces conditions. En effet, l'analyse des gaz en sortie de réacteur est réalisée au moyen d'un analyseur à 4 voies CO/CO₂/NO/NO₂ sur lequel il n'est pas possible de distinguer le CO injecté du CO produit par la réaction de combustion incomplète de C₃H₆. Les évolutions des concentrations en CO et CO₂ mesurées au cours d'une expérience menée sous le mélange réactionnel MD en absence d'eau sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP sont présentées, à titre d'exemple, sur la **figure IV.B.10**. Nous pouvons voir qu'avant 200°C, la quantité de COx émise correspond à la quantité de CO injectée (300 ppm). Ainsi, nous pouvons supposer que le CO₂ formé à chaque instant correspond à la quantité de CO converti. Au-delà de 200°C, la formation de CO₂ devient plus importante traduisant le fait que le CO et le C₃H₆ s'oxydent simultanément. Il est cependant intéressant de noter qu'au-delà de 200°C, la disparition du CO est régulière et que les émissions de CO n'apparaissent plus dès 280°C. Cette analyse nous permet d'émettre l'hypothèse de l'absence de combustion incomplète de C₃H₆.

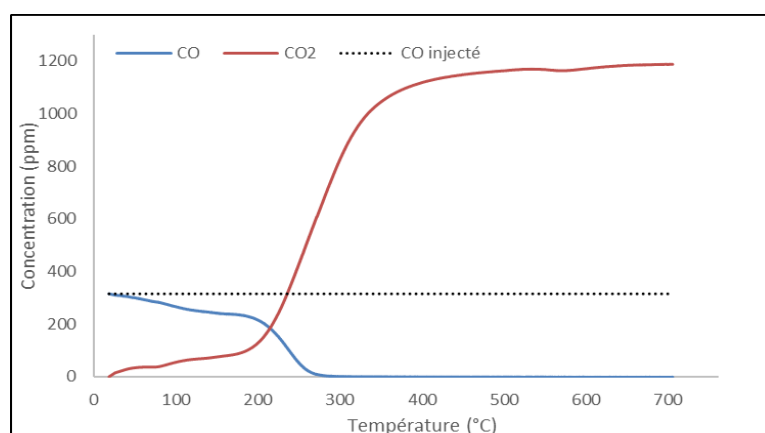


Fig IV.B.10. Emissions de CO et CO₂ durant l'oxydation du MD sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, en absence d'eau.

Un tel raisonnement ne peut pas être appliqué à la conversion du NO. Le NO₂ étant gaz oxydant, sa participation dans le processus d'oxydation des gaz conduit à la formation de NO. Ce dernier ne peut pas être distingué du NO injecté et qui n'aurait pas réagi. Le suivi des émissions de NO et NO₂ tout au long de la réaction nous permettent néanmoins de vérifier le bilan NO_x, de voir quand la conversion est plus importante dans certaines situations et aussi quand la conversion est inhibée notamment dans le cas de la contamination au phosphore comme il sera présenté dans la partie (IV.B.1.2.2.3.B).

Après cette vérification, nous allons maintenant présenter les résultats de l'oxydation du mélange MD sur les deux catalyseurs d'or ainsi que le support CeZrO₂. La **figure IV.B.11.(a)** ci-dessous, donne les taux de conversion de CO et C₃H₆, présent dans le mélange MD, en absence d'eau et la **figure IV.B.11.(b)** en présence d'eau.

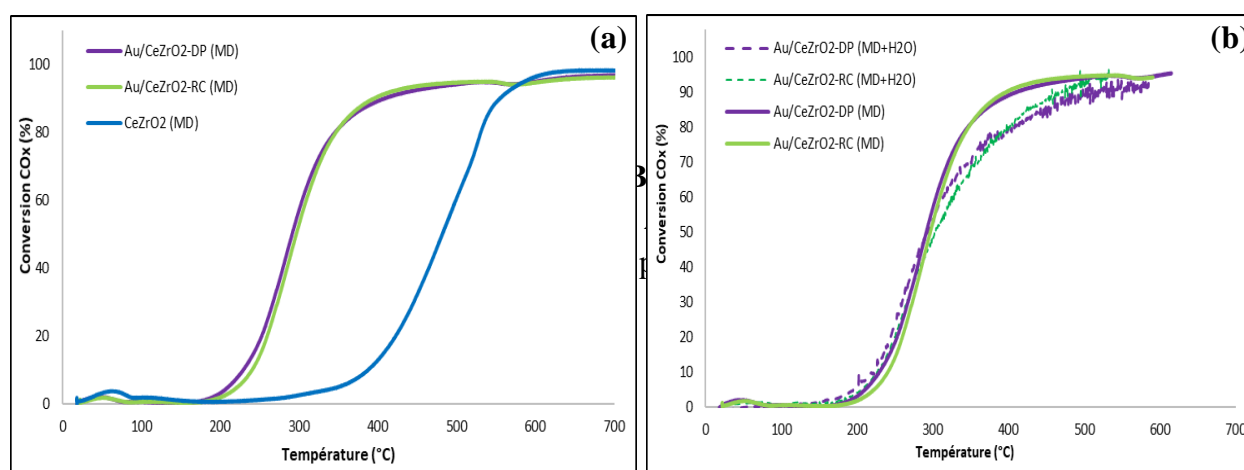


Fig IV.B.11. Courbes de conversion du MD sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC
(a) en absence, (b) en absence et en présence d'eau.

La **figure IV.B.11.(a)** montre que les deux catalyseurs à base d'or (Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC) ont une performance dans l'oxydation du CO et C₃H₆ supérieure à celle du support. La T₅₀ est ainsi diminuée de 482°C en présence du support à 270°C et 276°C en présence des catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC respectivement.

Les résultats de la réaction du mélange en présence de l'eau (**figure IV.B.11.(b)**) mettent en évidence un faible effet promoteur de l'eau aux températures inférieures à 250°C probablement lié à l'oxydation du C₃H₆ comme ça été observé précédemment lors de son oxydation seul (**figure IV.B.6.(b)**).

Quant à l'oxydation du NO sous le mélange (**figure IV.B.12**), un léger effet est obtenu en présence des deux catalyseurs à base d'or en particulier le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation (Au/CeZrO₂-DP) qui présente une meilleure conversion, 23% à 495°C contre 19% à 481°C pour Au/CeZrO₂-RC.

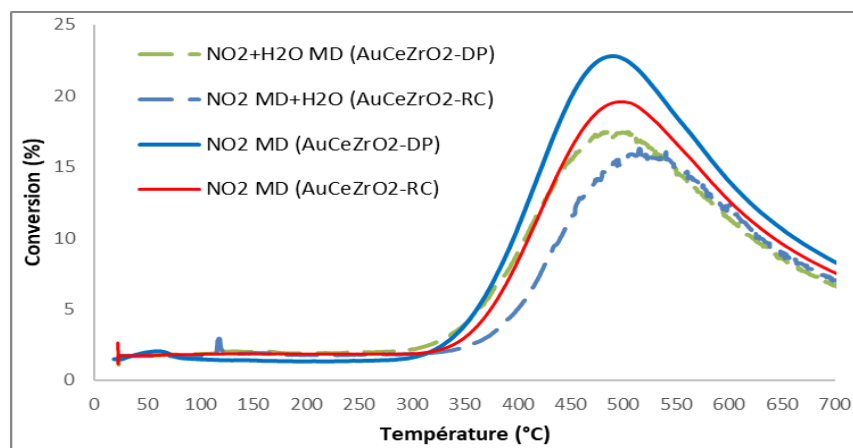


Fig IV.B.12. Courbes de conversion du NO dans le mélange gazeux sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence et en absence d'eau.

Sans surprise, le taux de conversion de NO baisse en présence d'eau dans le mélange comme c'était le cas lors de son oxydation seul. Le pic de formation passe de 23% à 495°C à 18% à 479°C sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP et de 19% à 481°C à 15% à 506°C sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC.

IV.B.2.1.A. Effet de l'adsorption compétitive des gaz

En comparaison avec les résultats obtenus avec les gaz simples (partie IV.B.1.1 à IV.B.1.4 de ce chapitre), un phénomène de compétition apparaît pour l'oxydation du CO. Cette oxydation est en effet retardée dans les mélanges (MD et MD+H₂O). Un exemple de comparaison des résultats d'oxydation du MD avec celles des gaz simples est présenté sur la **figure IV.B.13** pour le catalyseur Au/CeZrO₂-DP.

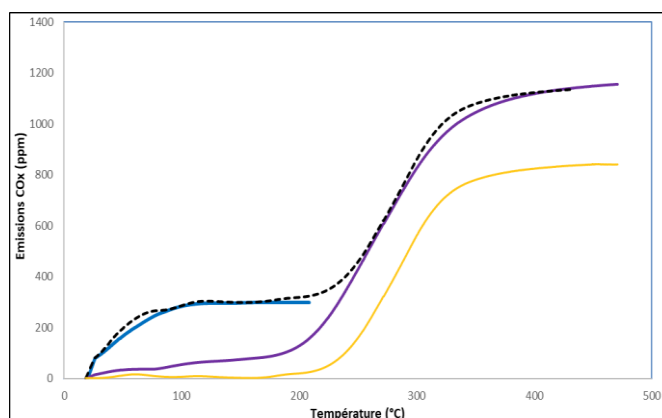


Fig IV.B.13. Comparaison des émissions COx expérimentales et calculées du sur Au/CeZrO₂-DP.

- Bleu : Courbe expérimentale d'oxydation du CO seul.
- Jaune : Courbe expérimentale d'oxydation du C₃H₆ seul.
- Mauve : Courbe expérimentale d'oxydation du MD.
- Noir en pointillé : Courbe calculée à partir des émissions de CO+C₃H₆.

On voit que la présence de C₃H₆ inhibe la réaction d'oxydation du CO à basse température (<200°C) mais l'inhibition n'est pas totale. Après 200°C, la conversion du mélange correspond à l'addition des conversions des gaz simples. A priori, il n'y a pas de phénomène de compétition à ces températures. Ici, nous remarquons que l'oxydation du mélange est quasi-identique à l'oxydation des gaz seuls (superposition des courbes mauve et noire à T > à 200°C).

IV.B.2.1.B. Effet de la méthode de synthèse

Les vitesses spécifiques de conversion du mélange MD sont présentées sur la figure IV.B.14.(a) en absence d'eau et la figure IV.B.14.(b) en présence d'eau.

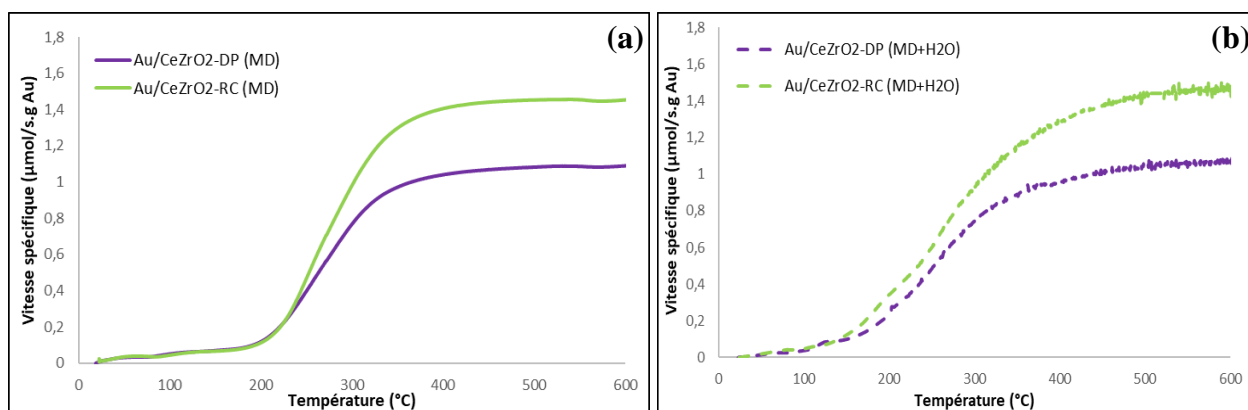


Fig IV.B.14. Variations des vitesses spécifiques de d'oxydation du mélange MD sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Dans le cas de ce mélange, les vitesses de conversion sont identiques sur les deux catalyseurs d'or aux faibles températures ($T < 230^{\circ}\text{C}$ en absence de H_2O et $T < 150^{\circ}\text{C}$ en présence de H_2O). Aux températures plus élevées, le catalyseur synthétisé par réduction chimique ($\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$) apparaît plus actif et ce en présence ou non d'eau dans le mélange réactionnel. Ce catalyseur est donc plus performant dans l'oxydation des gaz Diesel.

IV.B.2.2. Oxydation du mélange BioDiesel (MBD)

Pour ce mélange, nous avons également procédé à l'analyse des signaux CO et CO_2 enregistrés dans les différentes situations afin de vérifier l'éventuelle formation de CO dans le cas du MBD en suivant le même raisonnement que celui décrit précédemment pour le MD. Un exemple des émissions de CO et CO_2 est donné dans la **figure IV.B.15**, obtenu dans le cas du catalyseur $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$.

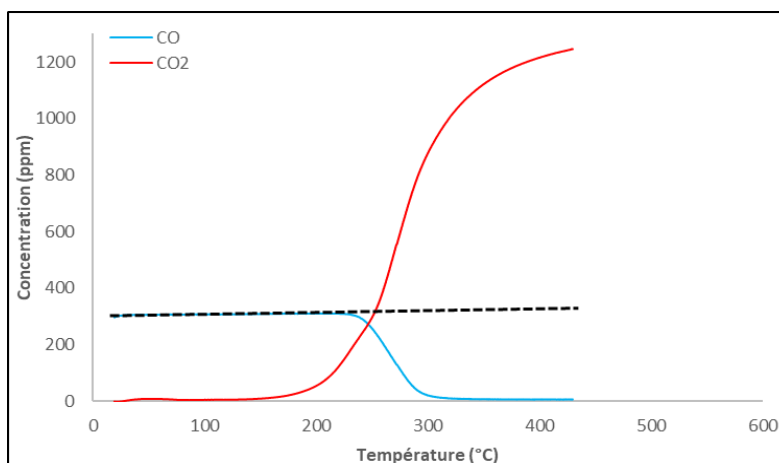


Fig IV.B.15. Comparaison des émissions de CO et CO_2 des mélanges MD et MBD sur $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ en présence d'eau.

Dans le cas du mélange MBD, le signal de CO est constant jusqu'à 250°C et correspond à la concentration de CO injectée (300 ppm). A partir de 250°C , la teneur en CO baisse indiquant le début de son oxydation. Cette diminution est régulière jusqu'à sa disparition totale à 310°C et aucun pic de CO n'est détecté après cette température. Ceci permet d'écarter une formation de CO à partir C_3H_6 et/ou de CH_3CHO sur les catalyseurs d'or.

Les **figures IV.B.16.(a)** et **IV.B.16.(b)** présentent les résultats de l'oxydation du MDB sur les catalyseurs d'or en absence et en présence de H_2O , respectivement.

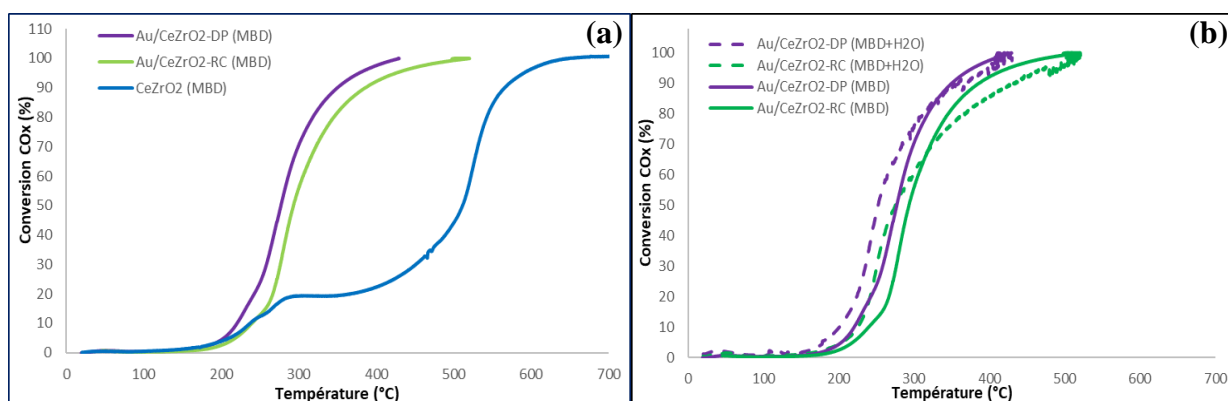


Fig IV.B.16. Courbes de conversion du MBD sur (a) CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence d'eau et (b) sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence et en absence d'eau.

Les courbes de la **Figure IV.B.16.(a)** montrent que l'oxydation du mélange Biodiesel se fait de manière différente en présence de particules d'or. Le premier palier d'oxydation observé précédemment dans le cas du support seul (entre **280°C et 350°C**) est effacé en présence d'or. Le mélange s'oxyde à température plus faible. La T₅₀ passe de 512°C sur le support seul à 277°C et 293°C en présence de Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement.

L'oxydation du MBD s'améliore encore en présence de la vapeur d'eau (**Figure IV.B.16.(b)**) et la réaction commence plus tôt, avant 200°C sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP. Cette amélioration a également été observée dans le cas de l'oxydation de l'acétaldéhyde seul (**Fig. IV.B.8.(b)**). Un phénomène similaire a été indiqué par Z. Zhao et al. [53], dans leur étude de l'oxydation de l'acétaldéhyde sur un catalyseur à base de MnO₂, en présence d'eau. Les auteurs avancent l'hypothèse de l'existence d'interactions entre l'acétaldéhyde adsorbé et les groupements hydroxyde de surface conduisant à la formation de CO₂. Nous pouvons penser que nous avons ce même type d'interaction en présence de Au/CeZrO₂-DP sur lequel une plus grande quantité de CH₃CHO s'adsorbe. Aussi, l'analyse XPS nous a permis précédemment (Chapitre III) de voir la présence de groupement hydroxyde plus importante sur ce même catalyseur.

Ce point est confirmé par les **figures IV.B.17.(a)** et **IV.B.17.(b)** qui montrent une comparaison entre la conversion du MD et le MBD sur les deux catalyseurs d'or en présence et en absence d'eau. La présence de l'acétaldéhyde améliore l'élimination des échappements en présence de Au/CeZrO₂-DP.

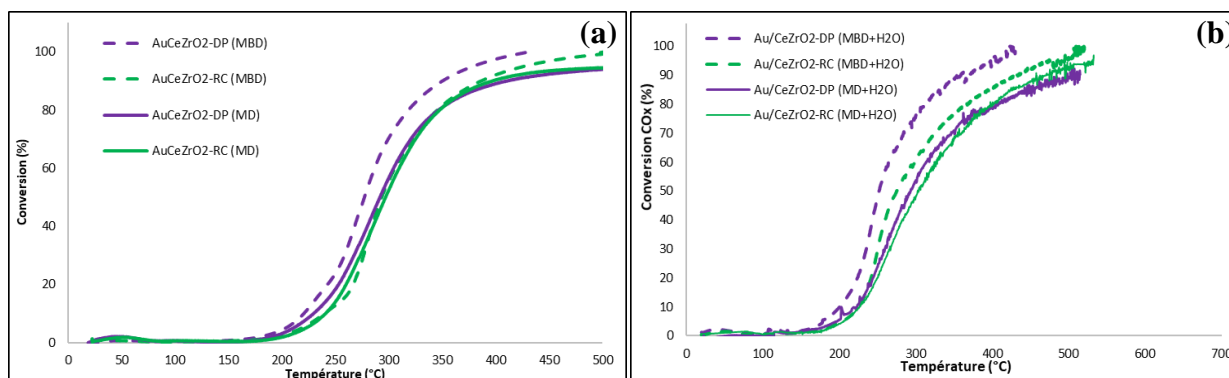


Fig IV.B.17. Comparaison des conversions du MD et MBD sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (a) en absence et (b) en présence d'eau.

IV.B.2.2.A. Effet de l'adsorption compétitive des gaz

Dans le cas de l'oxydation du MBD sur les catalyseurs d'or, la réaction de CO est également inhibée à basse température dû à la présence des autres gaz. Lorsque la réaction du CH₃CHO et C₃H₆ commence, les émissions enregistrées correspondent parfaitement à la somme des émissions des gaz simples. Ce constat est valable pour toutes les réactions étudiées. Nous avons reporté sur la **figure IV.B.18** un exemple de comparaison de ces émissions obtenues dans le cas du mélange MBD en présence d'eau sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP. Sur cette figure sont présentés les émissions de CO₂ obtenues de l'oxydation de l'acétaldéhyde (courbe bleue), de la somme des émissions du CH₃CHO et C₃H₆ (courbe jaune en pointillé), de la somme des émissions CO₂ du CH₃CHO, C₃H₆ et CO (courbe orange en pointillé) ainsi que la courbe expérimentale du mélange MBD.

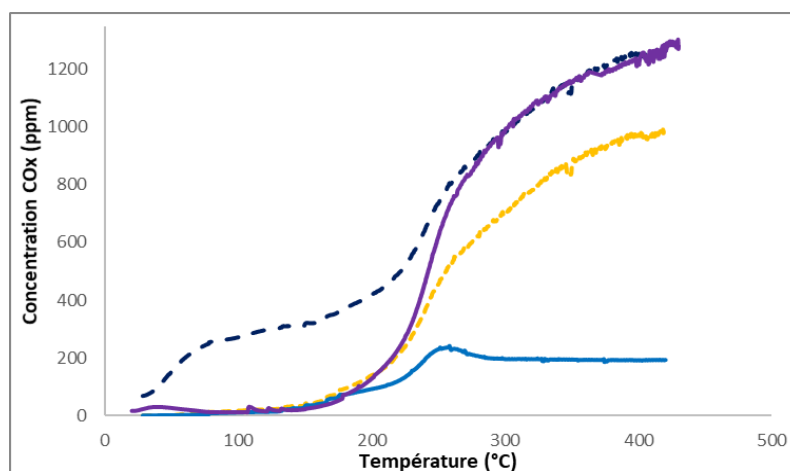


Fig IV.B.18. Comparaison des émissions expérimentales et calculées de l'oxydation du MBD sur Au/CeZrO₂-DP en présence d'eau.

Bleu : Courbe expérimentale d'oxydation du CH_3CHO seul.
 Mauve : Courbe expérimentale d'oxydation du MBD.
 Orange : Courbe calculée à partir des émissions de $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO}$.
 Noir en pointillé : Courbe calculée à partir des émissions de $\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO}$.

A basse température ($< 240^\circ\text{C}$), la courbe expérimentale d'oxydation du Biodiesel (mauve) et la courbe calculée (noire en pointillé) sont différentes du fait de l'inhibition de la réaction d'oxydation du CO dans le mélange. La réaction commence a priori avec l'acétaldéhyde et le C_3H_6 à partir de 150°C comme le montre la superposition de la courbe jaune avec la courbe expérimentale (mauve) dans l'intervalle de température allant de 150°C à 230°C . Les réactions de CH_3CHO et C_3H_6 ne semblent donc pas être perturbées par le mélange. L'effet de compétition est inexistant ce qui suggère que les réactions se font de manière indépendante à la surface des catalyseurs. Au-delà de 230°C , la réaction de CO se rajoute au mélange et la courbe des émissions calculées (noire en pointillé) tend vers la courbe expérimentale de l'oxydation du mélange MBD.

IV.B.2.2.B. Effet de la méthode de synthèse

Comme vu précédemment, les catalyseurs d'or sont performants dans l'oxydation du MBD et le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ encore plus actif que le $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Les figures IV.B.19.(a) et IV.B.19.(b) présentent les vitesses spécifiques qui prennent compte de la différence des teneurs en or dans les deux catalyseurs.

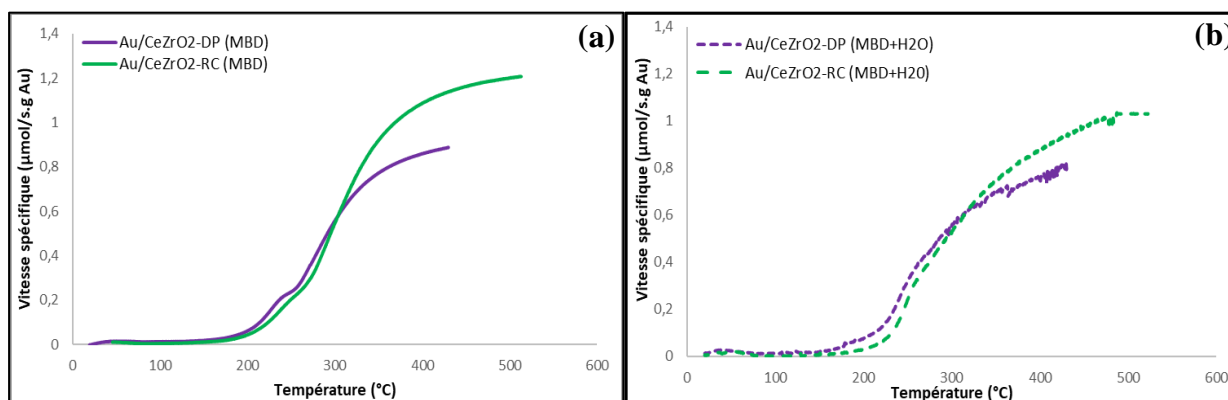


Fig IV.B.19. Variations des vitesses spécifiques d'oxydation du mélange MBD sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Les vitesses spécifiques mettent également en avant la légère supériorité du Au/CeZrO₂-DP dans la conversion du mélange à basse température (<300°C). Les vitesses restent néanmoins proches pour les deux catalyseurs.

IV.B.2.2.1. Effet des éléments inorganiques (Na et P) sur l'oxydation des mélanges

A. Effet de contamination au sodium (Na)

L'oxydation du MBD en présence de catalyseurs d'or chargés de 1,6% en sodium a été étudiée en présence et en absence de H₂O. Les **figures IV.B.20.(a)** et **IV.B.20.(b)** présentent les conversions en CO_x en présence et en absence de H₂O, respectivement.

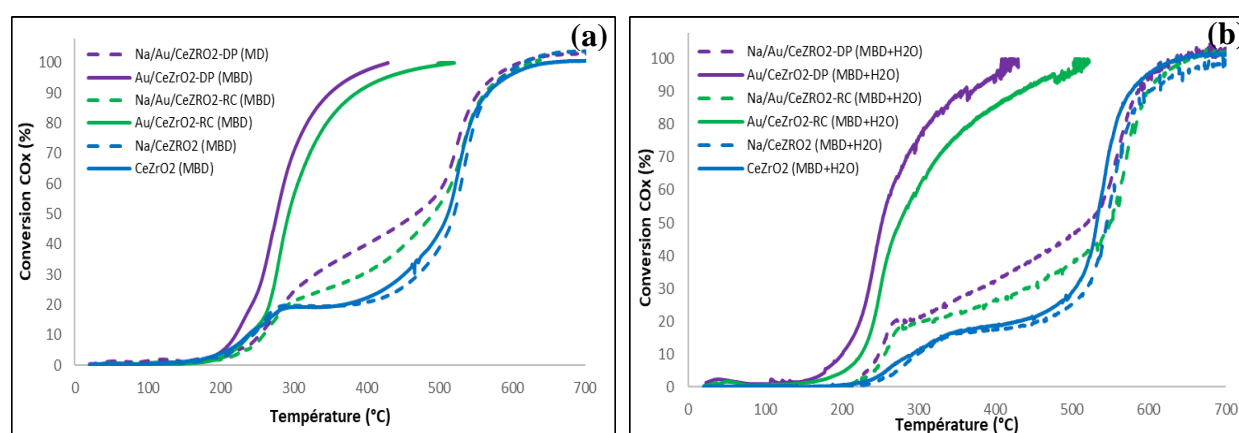


Fig IV.B.20. Courbes de conversion du MBD sur les catalyseurs et le support avant et après contamination au Na, (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Les résultats de l'oxydation des mélanges sur les catalyseurs contaminés montrent bien l'effet négatif de la présence du sodium, en présence et en absence de H₂O. La baisse de la réactivité après contamination est plus visible avant 550°C (**Fig IV.B.20.(a)**). Nous pouvons également voir sur la **Fig IV.B.20.(b)** qu'en présence d'eau, le début de la réaction est décalé vers les hautes températures. Nous avons rapporté dans la **partie A**, sur l'effet du sodium sur le support, la formation de carbonates Na₂CO₃ à la surface du catalyseur qui peuvent empêcher l'accès aux différents sites catalytiques. Nous pouvons penser que la désactivation des catalyseurs d'or est également due à la présence de ces mêmes espèces.

A haute température, au-delà de 540°C, la réaction s'accélère, toutes les courbes d'oxydation avant et après contamination se rejoignent. A ces températures, la conversion est de 100% même sans la présence d'or mais l'action de ce dernier reste détectable dans la concentration du CO₂ formé. En effet, en présence d'or, il n'y a pas de formation de pic de CO comme celui détecté vers 580°C sur le support seul. Pour illustrer cette action de l'or, nous avons reporté sur

la **figure IV.B.21.** un exemple des signaux de CO enregistrés durant les expériences d'oxydation du MBD sur les matériaux contaminés au Na.

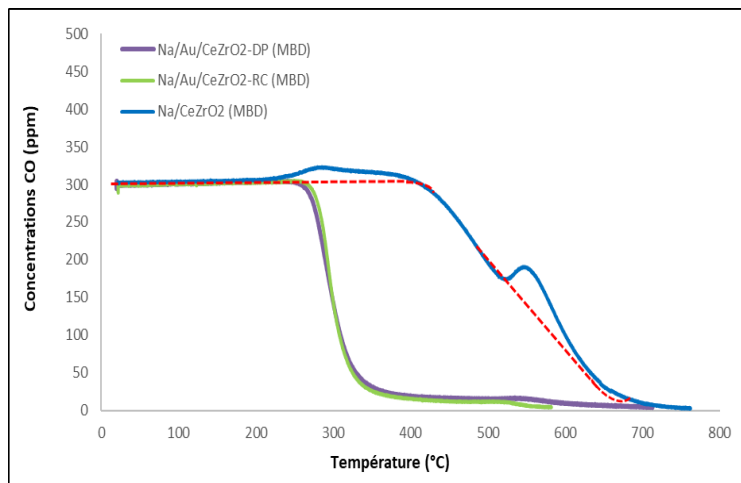


Fig IV.B.21. Comparaison des émissions de CO lors l'oxydation du MBD sur Na/CeZrO₂, Na/Au/CeZrO₂-DP et Na/Au/CeZrO₂-RC.

Courbe rouge : Courbe simulant l'oxydation du CO injecté dans le mélange.

En présence de catalyseurs d'or, le signal du CO correspond à la concentration de CO injecté (300 ppm) jusqu'au début de la réaction de ce dernier. La conversion de CO en CO₂ est ensuite régulière et est représentée par la baisse du signal CO sur les courbes des catalyseurs. Dans le cas du support, comme déjà indiqué dans la partie A de ce chapitre, la concentration de CO remonte et un pic est obtenu à 580°C.

B. Effet de contamination au phosphore (P)

L'oxydation de MBD en présence de catalyseurs contaminés au Phosphore sont présentés sur les **figures IV.B.22.(a)** et **IV.B.22.(b)**, respectivement.

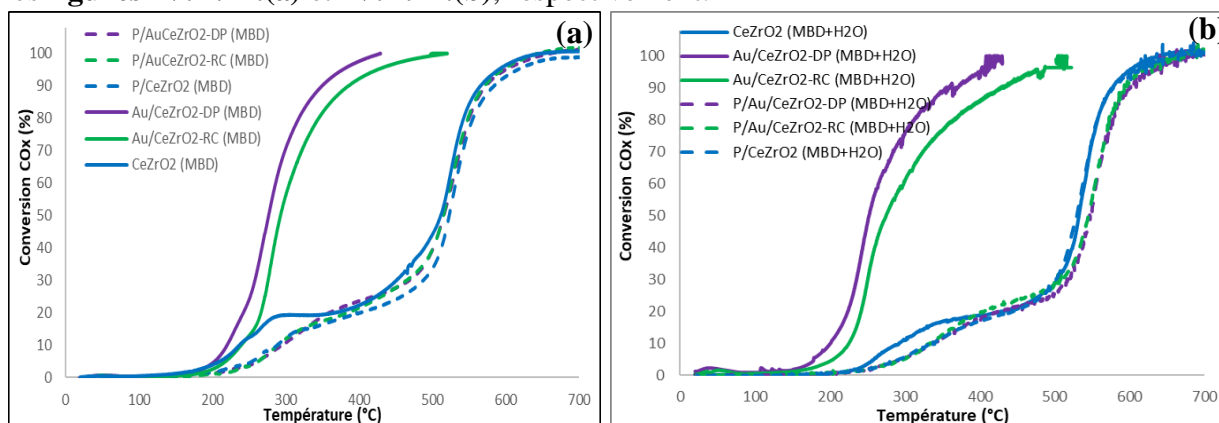


Fig IV.B.22. Courbes de conversion du MBD sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence du P (a) en absence et (b) en présence d'eau.

Dans le cas du MBD, les résultats montrent la désactivation des catalyseurs en présence du phosphore. Aucune différence n'est observée entre le support CeZrO_2 et les catalyseurs d'or.

Contrairement à la contamination du sodium, celle au phosphore provoque une formation importante de CO même en présence de l'or. Un exemple de ces émissions est détaillé sur la **figure IV.B.23**. Sur cet exemple, les émissions des gaz NO, NO_2 , CO et CO_2 sont enregistrées durant la conversion du MBD sur les catalyseurs P/Au/ CeZrO_2 -DP. Les concentrations de CO formé sur les autres catalyseurs sont présentées sous forme d'histogramme dans la **figure IV.B.24**.

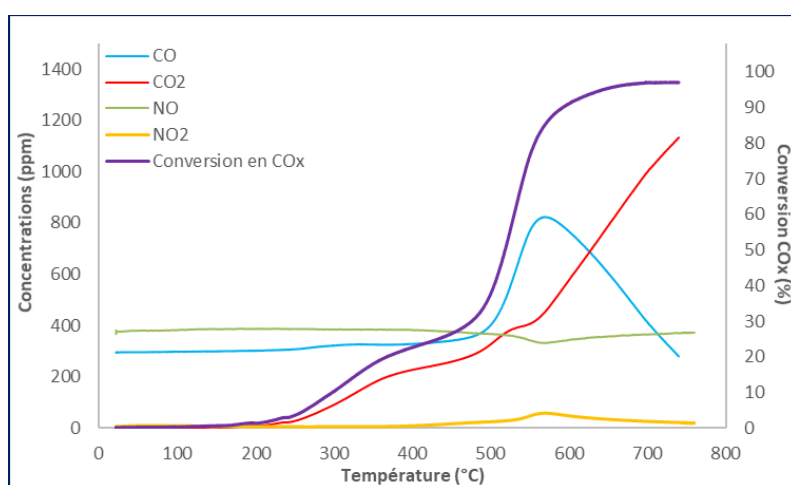


Fig IV.B.23. Emissions de CO_x et NO_x et taux de conversion en CO_x de l'oxydation du MBD sur P/Au/ CeZrO_2 -DP.

Sur la figure IV.B.23, le saut de conversion observé après 500 °C correspond à une oxydation partielle des gaz donnant un pic de formation de CO à 580 °C. Ce même comportement a été également obtenu sur le support CeZrO_2 contaminé au P. Comme ça a été indiqué pour ce dernier, l'effet du phosphore est double : Son interaction avec le support forme des phosphates de cérium qui réduisent la réductibilité du support et par conséquent la mobilité de l'oxygène. Sa taille (molécule encombrante) et sa forte teneur (5,6%) recouvrent une grande partie de la surface et bloquent ainsi l'accès aux sites catalytiques. Ce point est également confirmé par les faibles surfaces spécifiques obtenues après contamination au P (**Chapitre III**).

Sur la même figure IV.B.23, nous pouvons également constater l'inhibition de l'oxydation de NO à travers la disparition du large pic de NO_2 habituellement obtenu entre 300 °C et 700 °C.

Ce résultat de l'oxydation du NO est généralisé à tous les catalyseurs après contamination au phosphore quelque soit le mélange gazeux étudié.

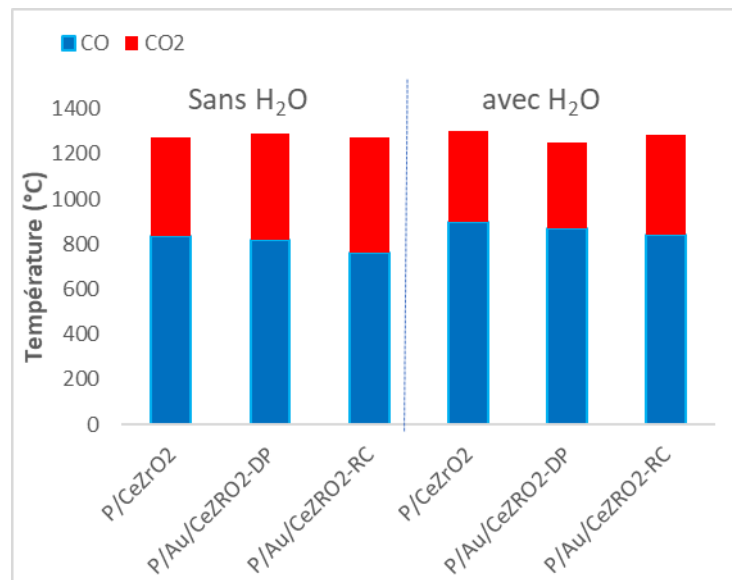


Fig IV.B.24. Histogramme des concentrations de CO et CO₂ obtenues sur le support CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC avant et après contamination au P.

IV.B.3. Conclusion

La performance catalytique des catalyseurs d'or déposé sur CeZrO₂ pour l'oxydation des gaz d'échappement a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont révélé que la performance catalytique variait en fonction de la composition du mélange gazeux (MD, MBD, de la présence de l'eau et du mode de dépôt de l'or sur le support (Dépôt-précipitation et Réduction chimique)).

Les deux catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC catalysent l'oxydation des échappements Diesel et BioDiesel dans les températures de fonctionnement des échappements ($T < 400^{\circ}\text{C}$). Les performances de l'or dans l'oxydation du CO à très faible température sont rapidement perdues en présence d'un mélange de gaz. La conversion de NO est également sensible à l'environnement gazeux et l'effet de compétition probable vers les sites d'adsorption et les oxygènes de surface est mis en avant pour expliquer ce phénomène. Les molécules C₃H₆ et CH₃CHO semblent moins sensibles, leurs réactions seuls ou dans les mélanges se fait de

manière quasi-identiques. La présence de l'eau dans les mélanges réactionnels inhibe la réaction dans la majorité des cas.

De manière générale, une comparaison des performances catalytiques des deux catalyseurs d'or indique l'avantage de la synthèse par réduction chimique qui offre une plus grande stabilité réactionnelle très recherchée dans le domaine de la catalyse.

Les meilleures performances sont obtenues en présence de l'acétaldéhyde et l'eau sur le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation. Dans ce cas, deux paramètres sont mis en avant pour expliquer cette performance : la teneur en or et la présence d'espèce Au^{3+} des particules d'or d'un côté et les interactions entre l'acétaldéhyde et les groupement hydroxyde de l'eau de l'autre.

Malgré cet avantage de $Au/CeZrO_2$ -DP, sa performance reste proche de celle obtenue sur $Au/CeZrO_2$ -RC. Une synthèse de catalyseur par la méthode de réduction chimique mais à plus forte teneur en Au, afin de s'approcher des performances de $Au/CeZrO_2$ -DP, serait intéressante à tester.

La contamination aux éléments inorganiques Na et P entrave l'efficacité des catalyseurs. En présence du phosphore, l'empoisonnement est total.

Les teneurs testées dans ces travaux correspondent aux quantités retrouvées dans les pots d'échappement à 700000 km (Durée de vie des catalyseurs d'échappement). Il serait intéressant de tester des teneurs inférieures en éléments inorganiques pour détecter des teneurs seuils à la perte d'activité de ces catalyseurs. Dans le même esprit, des tests sur l'effet de la coprésence d'éléments inorganiques sur la conversion des gaz serait également intéressante à étudier.

IV.4. Références

- [1] M. Lykaki, E. Pachatouridou, E. Iliopoulou, S. A. C. Carabineiro, and M. Konsolakis, *RSC Advances.*, vol. 7, pp. 6160–6169, 2017.
- [2] E. Moretti, M Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-Lopezn E. Rodriguez-Castellon., *Applied Catalysis B : Environment.*, vol. 129, pp. 556–565, 2013.
- [3] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, and G. Lu, *Catalysis Science Technology.*, vol. 6, pp. 897–907, 2016.
- [4] H. Li, M. Shen, J. Wang, H. Wang, and J. Wang, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 59, pp. 1477–1486, 2020.
- [5] P. V. Snytnikov, V. A. Sobyenin, V. D. Belyaev, P. G. Tsyrunikov, N. B. Shitova, and D. A. Shlyapin, *Applied Catalysis A General.*, vol. 239, pp. 149–156, 2003.
- [6] M. Monai, T. Montini, C. Chen, E. Fonda, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, *Chem CatChem*, vol. 7, pp. 2038–2046, 2015.
- [7] K. Tamai, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, pp. 24181–24190, 2020.
- [8] B. Levasseur, A. M. Ebrahim, and T. J. Bandosz, *Langmuir.*, vol. 27, pp. 9379–9386, 2011.
- [9] W. Chen, X. Wang, and S. Xu, *Chemical Engineering Journal*, vol. 460, p. 141801, 2023.
- [10] N. Guillén-Hurtado, A. Garcia-Garcia, and A. Bueno-Lopez, *Journal of Catalysis.*, vol. 299, pp. 181–187, 2013.
- [11] N. I. Butkovskaya, A. Kukui, N. Pouvesle, and G. Le Bras, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 6509–6520, 2005.
- [12] J. G. Speight, *Industrial Inorganic Chemistry. Chapter 2.* 2017.
- [13] M. Zamani and H. A. Dabbagh, *Iranian Journal of Catalysis.*, vol. 6, pp. 345–353, 2016.

-
- [14] H. Wang, J. Zeuschner, M. Eremets, I. Troyan, and J. Williams, *Scientific Reports.*, vol. 6, pp. 2–9, 2016.
- [15] J. Zhao, H. Chen, J. Xu, and J. Shen, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 10573–10580, 2013.
- [16] D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker, J. T. Miller, J. De Graaf, and B. L. Mojet, *Topics in Catalysis*, vol. 15, pp. 35–42, 2001.
- [17] R. Monner Jhon and W. Keulks George, *Journal of catalysis.*, vol. 66, pp. 51–66, 1981.
- [18] M. J. Hazlett, M. Moses-Debusk, J. E. Parks, L. F. Allard, and W. S. Epling, *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 202, pp. 404–417, 2017.
- [19] N. W. Cant and W. K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, pp. 2914–2921, 1971.
- [20] A. K. Cooper, D. K. Leonard, S. Bajo, P. M. Burton, and D. J. Nelson, *Chemical Science.*, vol. 11, pp. 1905–1911, 2020.
- [21] A. FLURA, “REDUCTION SELECTIVE CATALYTIQUE DES NOX PAR DES COMPOSES OXYGENES,” L’UNIVERSITE DE POITIERS, 2011.
- [22] P. Anguita and E. D. N, “Impact of biofuels on the catalytic oxidation system of diesel vehicles To cite this version : HAL Id : tel-02962098 Impact des biocarburants sur le système d ’ oxydation catalytique des véhicules diesel,” 2020.
- [23] X. Zhu, M. Shen, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, *Journal of Catalysis*, vol. 278, no. 1, pp. 123–132, 2011.
- [24] Y. Tong, M. P. Rosynek, and J. H. Lunsford, *Journal of Catalysis*, vol. 126, no. 1, pp. 291–298, 1990.
- [25] Z. Hu and L. Qi, *Treatise Geochemistry Second Ed.*, vol. 15, pp. 87–109, 2013.
- [26] J. G. A. Pacheco Filho, J. G. Eon, and M. Schmal, *Catalysis Letters*, vol. 68, pp. 197–202, 2000.
- [27] L. Xu et al., *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 50, pp. 113–125, 2004.

- [28] P. H. Ho, J. Shao, D. Yao, W. Di, D. Creaser, and L. Olsson, *Chemical Engineering Journal*, vol. 468, p. 143548, 2023.
- [29] Q. Liu, J. Mi, X. Chen, S. Wang, J. Chen, and J. Li, *Chemical Engineering Journal*, vol. 423, p. 130228, 2021.
- [30] C. Larese, F. C. Galisteo, M. Lopez Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M. Furio and R. F. Ruiz, *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 40, pp. 305–317, 2003.
- [31] J. Schobing, V. Tschamber, A. Brillard, and G. Leysens, *Applied Catalysis B : Environment*, vol. 226, pp. 596–607, 2018.
- [32] N. Masoud, T. Partsch, K. P. De Jong, and P. E. De Jongh, *Gold bulletin*, vol.52, pp. 105-114, 2019.
- [33] A. Goguet, R. Burch, Y. Chen, C. Hardacre, P. Hu and R. Joyner, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 4, pp. 16927–16933, 2007.
- [34] J. H. Carter, X. Liu, Q. He, S. Althahban, E. Nowicka, S. J. Freakley, L. Niu, D. J. Morgan, Y. Li, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, S. Golunski, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *A Journal of Gesellschaft Deutscher Chemiker*, vol. 56, pp. 16037-16041, 2017.
- [35] R. Zhang, K. Lu, L. Zong, S. Tong, X. Wang, and G. Feng, *Applied Surface Science*, vol. 416, pp. 183–190, 2017.
- [36] I. Kocemba, J. M. Rynkowski, and I. Dobrosz-go, *Applied Catalysis B ; Environmental*, vol. 83, pp. 240–255, 2008.
- [37] L. F. C and A. Martinez, *International journal of hydrogen energy.*, vol.40, pp. 16192–16201, 2015.
- [38] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, and A. Pistone, *Applied Catalysis B : Environmental.*, vol. 40, pp. 43–49, 2003.
- [39] L. I. Jinwei and L. I. Weibin, *J. Rare Earths*, vol. 28, no. 4, pp. 547–551, 2010.
- [40] A. Aboukaïs, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. Labaku, R. Cousin and E. Abi-Aad,

The Scientific World Journal, vol. 2013, p. 1-6, 2013.

- [41] B. Mercedes and C. Avelino, Dalton Transactions, issue 36, 2010.
- [42] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, and M. Flytzani-stephanopoulos, Chemical Engineering Journal., vol. 93, pp. 41–53, 2003.
- [43] Z. Liu, P. Hu, and A. Alavi, Journal of the American Chemical Society., vol.124, pp. 14770–14779, 2002.
- [44] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B.F.G Jhonson, Nature, vol. 454, pp. 981–984, 2008.
- [45] E. M. Iwanek, L. F. Liotta, S. Williams, and L. Hu., Catalysts, vol. 688, p. 10, 2020.
- [46] P. Anguita, J. M. García-Vargas, F. Gaillard, E. Iojoiu, S. Gil, and A. Giroir-Fendler, Chemical Engineering Journal, vol. 352, pp. 333–342, 2018.
- [47] H. Zhe, W. Zhong, and L. Xuebing, Catalysis Science and Technology, p. 13, 2017.
- [48] A. V Karre, R. Kumar, A. Jena, and N. Tripathi, Catalysis Communications, vol. 179, p. 106682, 2023.
- [49] L. Li, Q. Shen, J. Cheng, and Z. Hao, Applied catalysis B., vol. 93, no. 2, pp. 259–266, 2010.
- [50] A. Faustin, M. Lamallem, R. Cousin, R. Thomas, and A. Aboukais, Comptes Rendus Chimie., vol. 12, pp. 772–778, 2009.
- [51] M. Ousmane, L.F. Liotta, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Di. Carlo, M. Aouine, L. Retailleau and A. Giroir-Fendler, Catalysis Today, vol. 176, no. 1, pp. 7–13, 2011.
- [52] R. Caporali, S. Chansai, R. Burch, J.J. Delgado, A. Goguet, C. Hardacre, L. Mantarosie and D. Thompsett, Applied Catalysis B : Environment, vol. 147, pp. 764–769, 2014.
- [53] Z. Zhao, G. Li, Y. Sun, N. Li, Z. Zhang, and J. Cheng, Applied Catalysis B : Environment, vol. 303, p. 120886, 2022.

Chapitre V

**Etude de la réactivité catalytique
dans l'oxydation des suies**

Table des matières

V. Oxydation catalytique des suies	155
V.1. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous O ₂	155
V.1.1 sous atmosphère sèche	155
V.1.2. Sous atmosphère humide.....	159
V.1.3. Effet de la méthode de synthèse et de la teneur en or.....	162
V.2. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous NO+O ₂	163
V.2.1. Sous atmosphère sèche.....	163
V.2.2. Sous atmosphère humide.....	167
V.2.3. Effet de la méthode de synthèse et de contenu en or sur la réactivité catalytique..	170
V.3. Oxydation du noir de carbone sous le mélange NO ₂ + NO + O ₂	171
V.3.1. Sous atmosphère sèche.....	171
V.3.2. Sous atmosphère humide.....	174
V.3.3. Effet de la méthode de synthèse et du contenu en or sur la réactivité catalytique .	175
V.3.4. Effet du mélange réactionnel sur les performances des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du NC	176
V.4. Effet de la présence d'éléments inorganiques (Na et P).....	178
V.4.1. Tests d'oxydations en absence d'eau	178
V.4.1.1 Effet de la présence du sodium Na	179
V.4.1.2. Effet de la présence du phosphore P	181
V.4.2. Test d'oxydation en présence d'éléments inorganiques sous des conditions humides	182
V.4.2.1. Effet de la présence du sodium Na	183
V.4.2.2. Effet de la présence du phosphore P	184
V.5. Résumé des principaux résultats catalytiques/ Corrélations réactivité-structure.....	186
V.6. Références.....	191

V. Oxydation catalytique des suies

L'oxydation des suies constitue un enjeu significatif dans le contexte de la dépollution des échappements des moteurs diesel.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la présence de catalyseurs à base d'or supporté sur l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ dans la réactivité des suies diesel sous différents mélanges réactionnels : (O_2+N_2) , $(\text{NO}+\text{O}_2)$ et $(\text{NO}+\text{NO}_2+\text{O}_2)$, en présence ou non de vapeur d'eau. Les études seront plus développées sur l'oxydation de la suie sous le mélange complexe $(\text{NO}+\text{NO}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O})$. L'oxydation dans des conditions de régénération en présence d' H_2O et la présence des éléments inorganiques, notamment le sodium (Na) et le phosphore (P) provenant du biodiesel, sera plus détaillée dans cette partie. Le noir de carbone est pris comme suie modèle dans cette étude.

V.1. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous O_2

V.1.1 sous atmosphère sèche

Les tests d'oxydation en température programmée sous O_2 ont été effectués sous un débit total du gaz injecté dans le réacteur de 60Nl/h pour tous les matériaux utilisés (support catalytique, et catalyseurs à base d'or). Le mélange réactionnel est constitué de 10% O_2 en présence ou en absence de H_2O , le tout dilué dans l'azote (gaz de fond). La température allant de l'ambiante à 700°C avec une rampe de 6°C/min. Dans le réacteur est introduit un mélange composé de 50 mg de catalyseur broyé en contact fort avec 10 mg de noir de carbone (NC), le tout mélangé avec 150 mg de SiO_2 .

Les expériences avec les suies seules (non catalysées) ont été effectuées en remplaçant le catalyseur par la silice (SiO_2) dans les mêmes proportions (en masse) afin d'avoir des conditions de diffusion proches des expériences catalysées.

La **figure V.1** montre la courbe de conversion du NC, pour les expériences de combustion en présence de SiO_2 , CeZrO_2 et les deux catalyseurs à base d'or $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Le CO_2 et le CO ont été identifiés comme principaux produits et la température T_{10} et T_{50} (température à laquelle 10% et 50% du NC est oxydé) ont été utilisées pour comparer l'activité catalytique.

De plus, la **figure V.2** montre la variation de concentration de CO et CO_2 en fonction de la température pour les expériences réalisées. Nous observons dans cette figure que les

productions de CO et CO₂ sont toujours simultanées et les températures au maximum des pics de production (T_p) sont très proches. Les températures du maximum des pics de production de CO₂ et CO sont plus faibles en présence de catalyseurs. Nous remarquons également que la production de CO est plus faible sur les 2 catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en comparaison à celle produite en présence du support seul CeZrO₂.

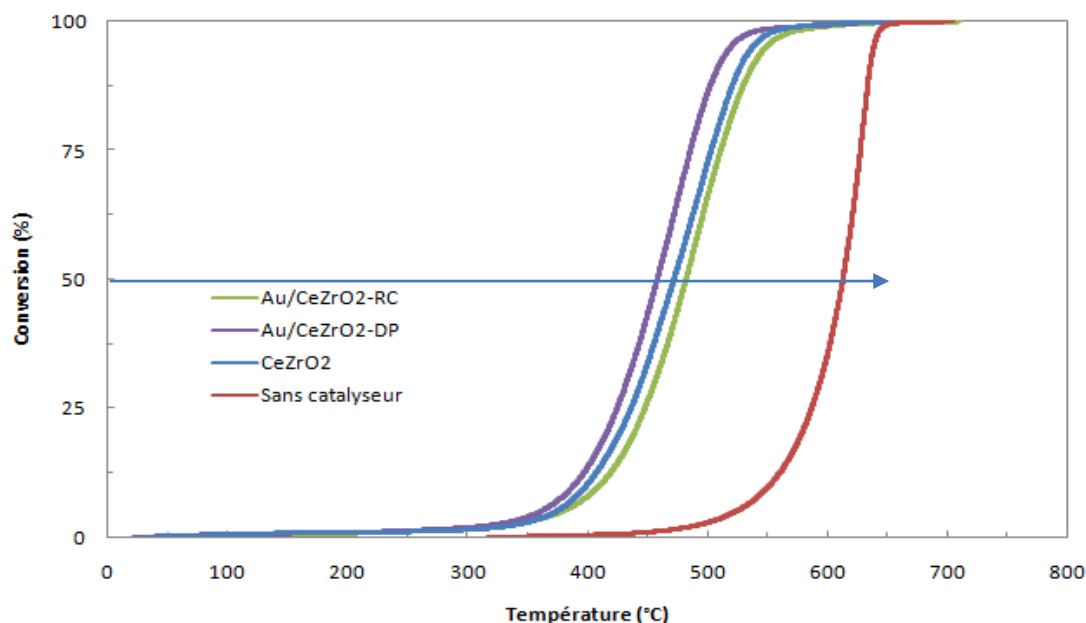


Fig V.1. Oxydation du NC sous O₂ : Évolution de la conversion du NC en fonction de la température sans présence de catalyseur et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

La **figure V.1** montre que la présence d'un catalyseur active la réaction d'oxydation du NC. En effet, l'oxydation du NC en l'absence de catalyseur se déroule à beaucoup plus haute température. La valeur T₅₀ est de **613°C** sans catalyseur au lieu de **472°C**, **458** et **482°C** sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement.

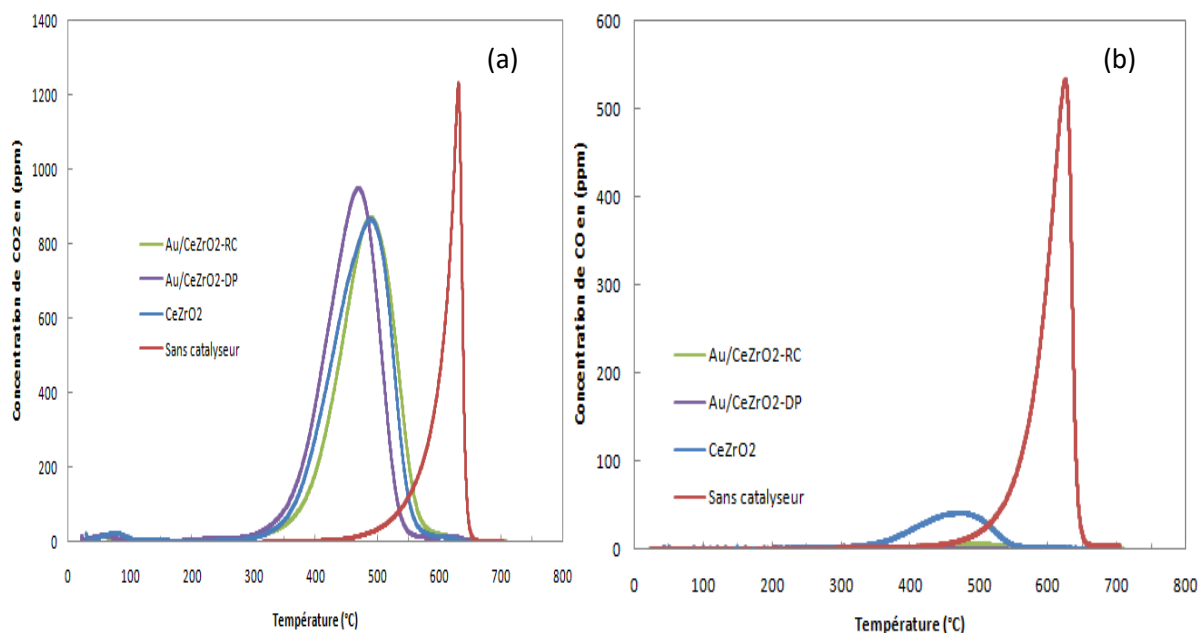


Fig V.2. Variation de la concentration de CO₂ en ppm (a) et de la concentration de CO (b) en ppm en fonction de la température.

Nous avons aussi calculé la vitesse spécifique $V_{spé}$ d'oxydation du NC normalisée par la masse initiale du NC m_{Cini} (10mg), en $\mu\text{mol/s.gini}$. Les résultats sont reportés dans le **tableau V.1** sur la **figure V.3**, qui représente l'évolution de la vitesse spécifique d'oxydation du NC en fonction de la température, nous remarquons que l'oxydation du NC s'effectue à **plus basse température en présence de tous les catalyseurs par rapport à l'oxydation non catalysée**. En effet, la température correspondant à la vitesse maximale d'oxydation, **Tmax, est de 480°C en présence de CeZrO₂ et de 462°C et 481°C sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement**, alors qu'elle est **de 631°C** en absence de catalyseur (**Tableau V.1**). Nous observons également que la vitesse spécifique maximale augmente de 65 $\mu\text{mol/s.gini}$ sur CeZrO₂ à 74 et 69 $\mu\text{mol/s.gini}$ sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement.

Tableau V.1. Résultats de l'oxydation du noir de carbone sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, comparée à l'oxydation du NC sans présence du catalyseur.

Catalyseur	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	V _{spé} ($\mu\text{mol/s.gini}$)	S _{CO₂} ^m (%)
Sans catalyseur	551	613	631	173	72
CeZrO ₂	398	472	480	65	92
Au/CeZrO ₂ -DP	388	458	462	74	100
Au/CeZrO ₂ -RC	410	482	481	69	99

Les sélectivités en CO_2 ont été calculées à partir des concentrations de CO_2 et de CO . Les sélectivités obtenues à T_{max} , $S_{\text{CO}_2}^m$ T_{max} , sont reportées dans le **tableau V.1** Ces résultats montrent que $S_{\text{CO}_2}^m$ **augmente de 72% (oxydation non catalysée) à 92% en présence de CeZrO_2 et à 99,9%, 99,4% sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, respectivement.** L'augmentation de sélectivité en CO_2 confirme que la présence du support catalytique est capable d'oxyder le CO en CO_2 à plus basse température. De plus, si on compare les 2 catalyseurs à base d'or, il est évident que l'or fait augmenter encore la sélectivité par rapport au support seul et ceci est un résultat important, et ce résultat est en accord avec les résultats obtenus pour l'étude de l'oxydation de CO .

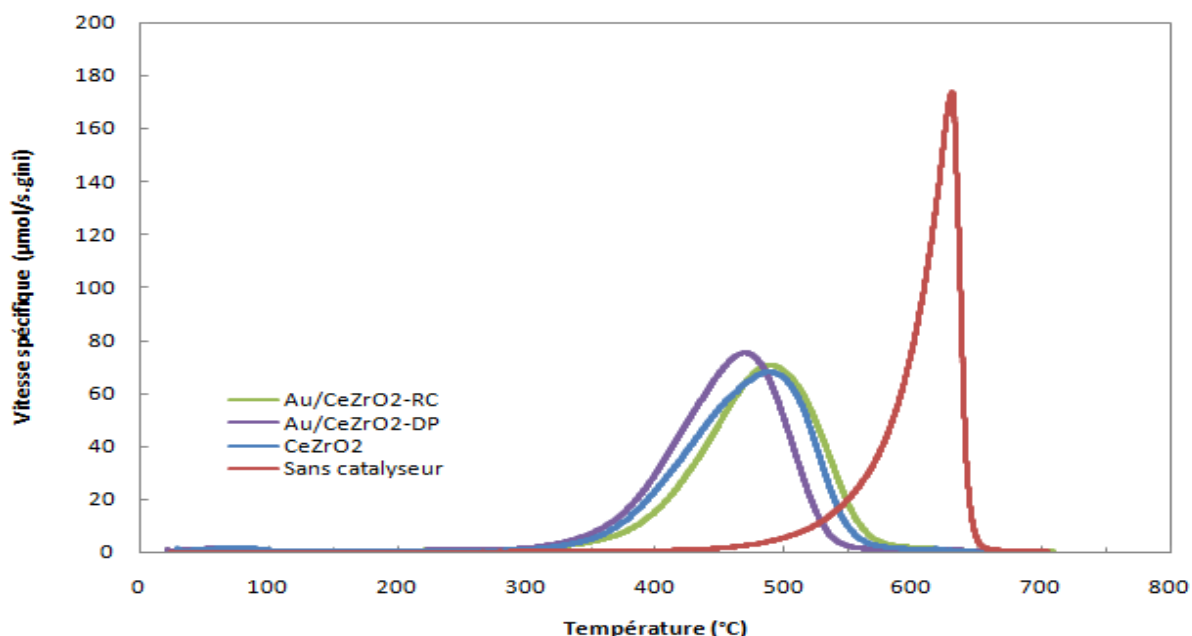


Fig V.3. Variation de la vitesse spécifique d'oxydation du NC en fonction de la température sous O_2 sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et sans catalyseur.

Globalement, d'après les résultats de T_{10} et T_{50} , il est évident que, sous O_2 , la présence de support CeZrO_2 seul a un effet promoteur non seulement sur la phase d'ignition de la réaction mais aussi sur l'oxydation globale du NC. Nous observons aussi que la présence d'or dans le catalyseur préparé par dépôt-précipitation, $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, à un effet promoteur sur la performance du support CeZrO_2 qui se traduit par un abaissement dans la température T_{50} de l'ordre de 14 $^{\circ}\text{C}$. D'autre part, les résultats de vitesse spécifique normalisée par gramme d'au, ont révélé que les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation et réduction chimique sont tous

les deux actifs pour l'oxydation du NC sous O_2 dès $300^\circ C$ avec une performance légèrement plus importante sur Au/CeZrO₂-DP.

D'autre part, les résultats de sélectivité en CO₂ calculé à température à laquelle la vitesse d'oxydation est maximale, $S_{CO_2}^m$, confirment que **la présence d'or dans les 2 catalyseurs à base d'or améliore la sélectivité en CO₂ obtenue sur le support seul, ce qui assure une meilleure performance de conversion de CO en CO₂ dans les conditions d'échappement**. Ces résultats sont en accord avec les performances de l'or dans l'oxydation du CO en CO₂ obtenus sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en phase gazeuse (Partie A, **chapitre IV**) et **qui confirment la performance dans les conditions d'échappement**. Ces résultats sont aussi en accord avec les performances de l'or reportées dans la littérature [1-3].

V.1.2. Sous atmosphère humide

Afin d'examiner l'effet de la présence de l'eau sur la réactivité d'oxydation de la suie sous O_2 , un test d'oxydation non catalysée et catalysée sous des conditions humides 10% O_2/N_2 et 5% de vapeur d'eau, a été effectué. Les résultats en termes de conversion, de concentration en CO₂, CO et de vitesse spécifique sont comparés à ceux obtenus sous des conditions sèche et sont reportés dans la **figure V.4**. Les valeurs de T_{10} , T_{50} et $S_{CO_2}^m$ correspondantes sont résumées dans le **tableau V.2**.

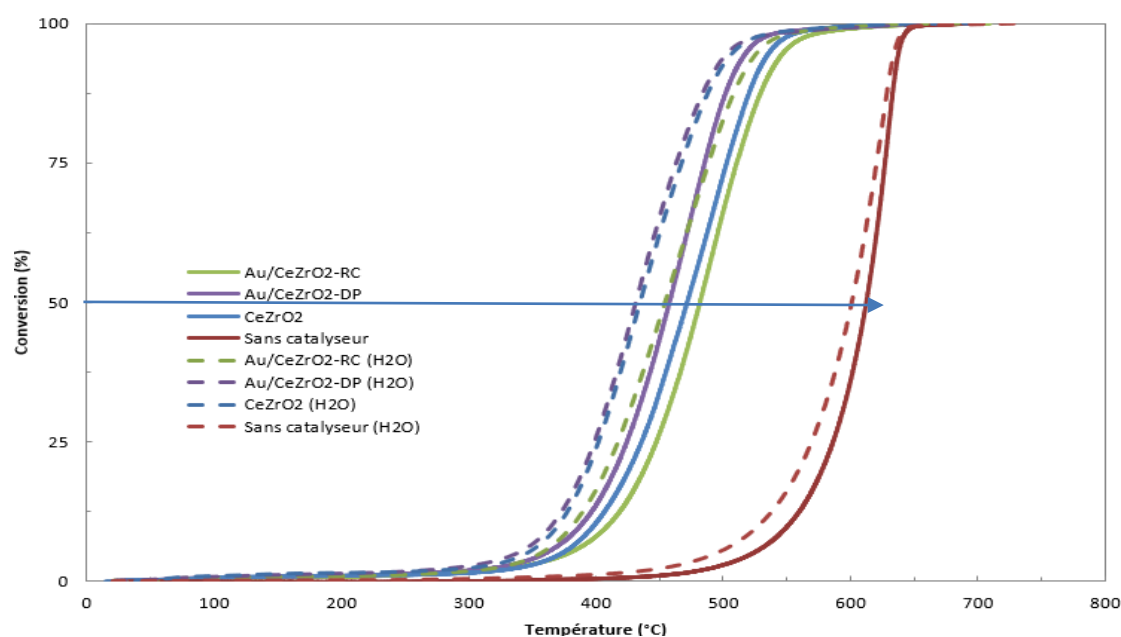


Fig V.4. Évolution de la conversion du NC en fonction de la température sans présence de catalyseur, et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC sous 10% $O_2 + 5\% H_2O$ et sous 10% O_2 .

La **figure V.4** montre que la présence de l'eau a un effet bénéfique sur la réaction d'oxydation du NC et ceci en absence et en présence de catalyseur. En effet, l'oxydation du NC en présence d'eau débute à plus basse température sur tous les échantillons. Nous observons aussi que l'effet bénéfique de l'eau, au travers de la diminution dans la valeur T_{50} , est plus prononcée sur le support $CeZrO_2$ par rapport aux deux catalyseurs à base d'or (**Tableau V.2**).

La variation de concentration de CO et CO_2 émis, en fonction de la température, pour les expériences sous les conditions humides a été enregistrée (**figure V.5**). Nous observons sur cette figure, comme dans le cas des conditions sèches, que les températures au maximum des pics de production (T_{max}) sont très proches. Les valeurs de T_{max} sont comparées aux valeurs obtenues dans les conditions sèches dans le **tableau V.2**. Il apparaît que les T_{max} sont **plus faibles en présence de l'eau** et ceci dans les deux cas, sans catalyseur et sur tous les catalyseurs, **avec cependant une diminution nettement plus importante en présence des catalyseurs**.

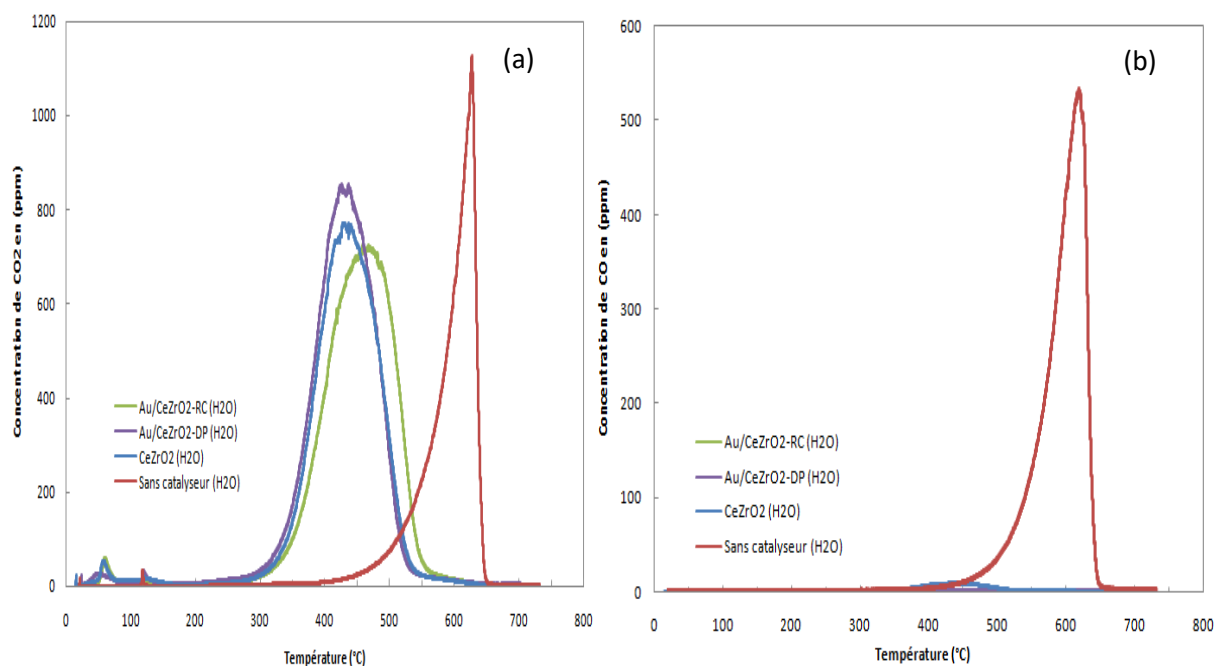


Fig V.5. Évolution de la concentration de CO_2 (a) et CO (b) en fonction de la température sans présence de catalyseur et en présence de $CeZrO_2$, $Au/CeZrO_2$ -DP et $Au/CeZrO_2$ -RC sous $10\% O_2 + 5\% H_2O$.

Les résultats de vitesse spécifique (**figure V.6**) en fonction de la température confirment également que la présence d'eau a un effet bénéfique sur l'oxydation du NC. Les différences en

T_{max}, ΔT_{max}, obtenue en conditions humides par rapport aux conditions sèches sont de 44°C, sur CeZrO₂, 28°C sur Au/CeZrO₂-DP et 25°C sur Au/CeZrO₂-RC.

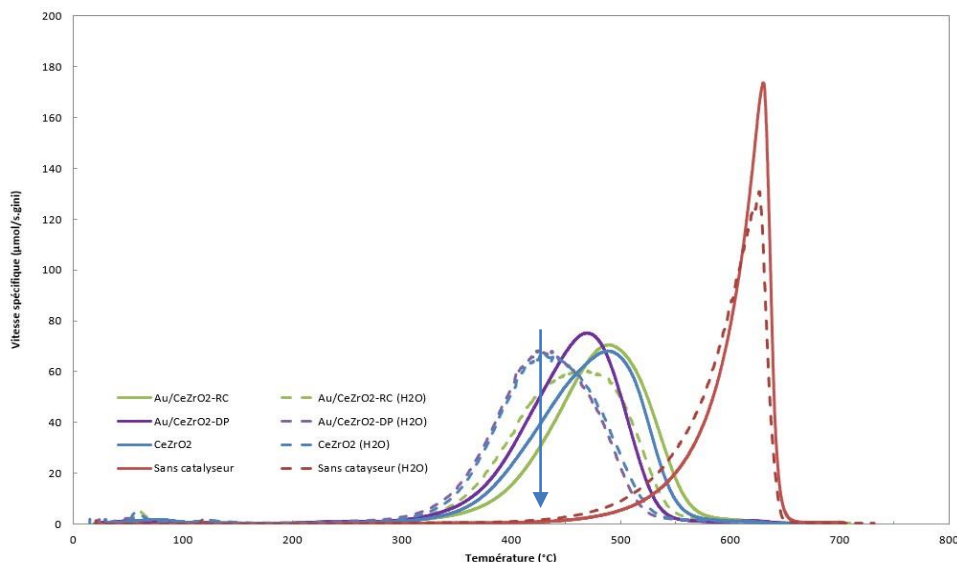


Fig V.6. Courbes de la vitesse spécifique d'oxydation du NC sous O₂ sans présence de catalyseur et en présence de CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, en présence et en absence d'eau.

Tableau V.2. Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous O₂ comparée à l'oxydation du NC en présence d'H₂O.

Catalyseur	O ₂					O ₂ +H ₂ O					ΔT _{max} (°C)
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	Vspé (μmol/s.gini)	T _{max} (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	Vspé (μmol/s.gini)	T _{max} (°C)	
Sans catalyseur	551	613	72,3	173	631	528	601	71,5	131	627	4
CeZrO ₂	398	472	92	65	480	370	435	99	64	437	-43
Au/CeZrO ₂ -DP	388	458	100	74	462	365	431	100	68	434	-28
Au/CeZrO ₂ -RC	410	482	99	69	481	382	454	100	69	457	-24

L'effet promoteur de la présence d'eau a été également observé par Chung Sun Park et al. [4], sur les catalyseur de CeZrO₂. Ces auteurs ont relié l'effet bénéfique de l'eau à la dissociation de l'H₂O en oxygène actif sur la surface du catalyseur. Ils ont également confirmé que la présence d'H₂O change l'état de surface du catalyseur et participe dans la réaction d'oxydation de la suie entant qu'un oxydant. Ceci est accord avec nos résultats, en effet, pour nos résultats

la sélectivité $S_{CO_2}^m$ augmente en présence d'eau sur $CeZrO_2$ de 92% à 98,8% alors qu'elle ne change pas sans présence de catalyseur [4].

En ce qui concerne les deux catalyseurs à base d'or la sélectivité $S_{CO_2}^m$ s'approche de 100% sous les conditions sèches de réaction, grâce aux nanoparticules d'or.

V.1.3. Effet de la méthode de synthèse et de la teneur en or

Afin de mieux comparer les deux catalyseurs à base d'or préparés différemment nous présentons, dans le **tableau V.3**, les valeurs des vitesses spécifiques normalisées par gramme de Au. En effet le pourcentage d'or dans $Au/CeZrO_2$ -DP est plus grand par rapport au catalyseur $Au/CeZrO_2$ -RC. La caractérisation des catalyseurs (**Chapitre III**) a en effet mis en évidence un rapport 1,3 entre les concentrations massiques en or dans $Au/CeZrO_2$ -DP et $Au/CeZrO_2$ -RC.

Les résultats de vitesses spécifiques normalisées (**figure V.7** et **tableau V.3**) révèlent, que les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation et réduction chimique sont actifs pour l'oxydation du NC sous O_2 dès 300°C avec une performance légèrement plus importante sur $Au/CeZrO_2$ -DP. Cependant le catalyseur $Au/CeZrO_2$ -RC présente au maximum d'activité une vitesse spécifique plus importante.

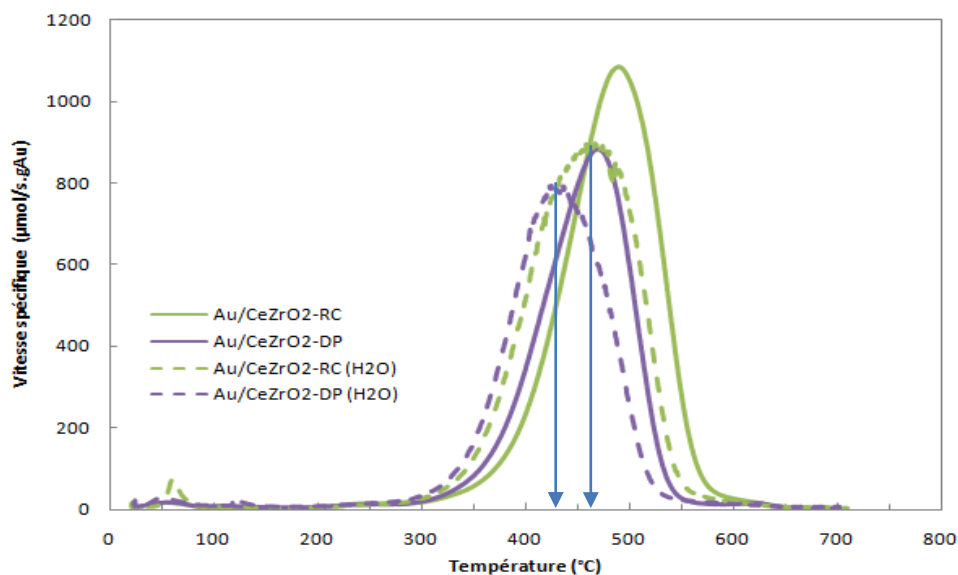


Fig V.7. Oxydation du NC en fonction de la température sous O_2 . Variation de la vitesse spécifique normalisée en $\mu\text{mol/s.gAu}$ en fonction de la température en absence et en présence d'eau.

Dans le cas du contact fort, Serve et al. [5], ont observé que sur le catalyseur Ag/YSZ la présence du Ag n'a un effet promoteur qu'avec une teneur en argent de l'ordre 2%. Aussi,

Portillo-Vélez et al. [6], ont observée dans les mêmes conditions que nous avons appliquées dans notre étude, un léger effet promoteur de l'or avec une teneur en or égale à 2,85%.

Tableau V.3. Vitesse spécifique normalisée d'oxydation du NC sur catalyseurs à base d'or : effet de la méthode de préparation.

Catalyseur	O ₂		O ₂ +H ₂ O	
	T _{max} (°C)	Vspé (μmol/s.gAu)	T _{max} (°C)	Vspé(μmol/s.gAu)
Au/CeZrO ₂ -DP	462	866	434	785
Au/CeZrO ₂ -RC	481	1065	457	887

V.2. Oxydation en température programmée (TPO) du noir de carbone sous NO+O₂

V.2.1. Sous atmosphère sèche

Les tests d'oxydation en température programmée sous O₂ en présence du monoxyde d'azote NO ont été effectués sous un débit total du gaz injecté de 60 NI/h pour tout matériau utilisé (support catalytique, sans et avec catalyseurs). Le mélange réactionnel est constitué de 400 ppm NO + 10%O₂ en présence ou en absence de H₂O, le tout dilué dans l'azote. Les mêmes conditions de mélange des catalyseurs avec le NC que celles utilisées pour l'oxydation sous O₂ sont adoptées.

Dans la **figure V.8** nous présentons l'évolution de la conversion en fonction de la température, pour les expériences de combustion du NC seul sans présence de catalyseur et pour l'oxydation catalysée par le support, CeZrO₂, et les deux catalyseurs à base d'or Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

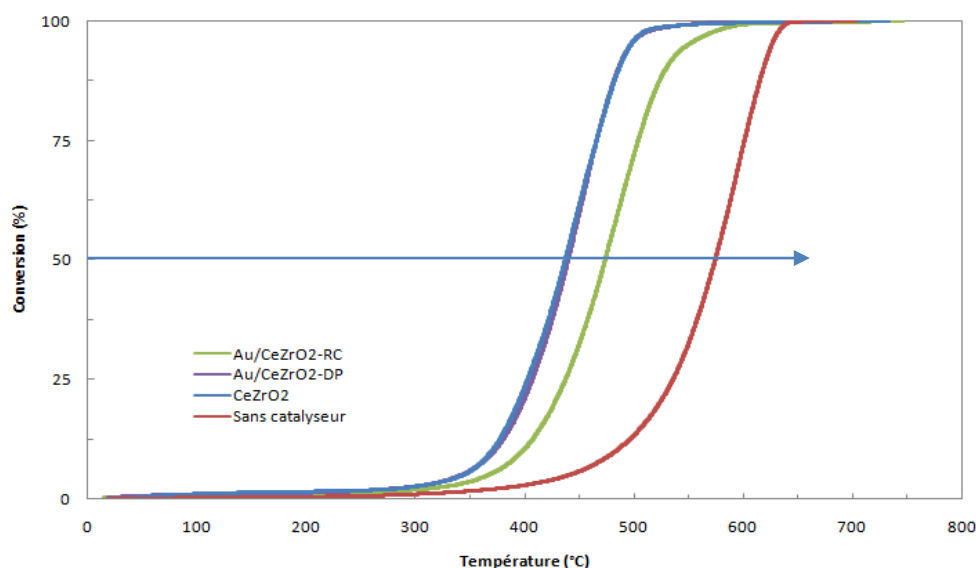


Fig V.8. Oxydation du NC sous NO+O₂ : Evolution de la conversion en fonction de la température sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, CeZrO₂ et sans catalyseur.

Les résultats révèlent une légère augmentation de performance par rapport à l'oxydation sous O₂ et ceci sur tous les échantillons. Le catalyseur Au/CeZrO₂-DP et le support seul (CeZrO₂) montrent une réactivité semblable. Le support ayant une activité plus faible que le catalyseur Au/CeZrO₂-DP sous O₂ (**Figure V.8**), la présence de NO dans le mélange réactionnel a donc un effet plus bénéfique sur le support. En effet nous observons un abaissement de la T₅₀, du fait de la présence de NO dans le mélange réactionnel, de l'ordre de 35°C sur CeZrO₂ alors qu'il est de 19°C en présence de Au/CeZrO₂-DP. Cependant, une plus faible amélioration de performance est observée sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC, avec un abaissement de la T₅₀ de seulement 9°C.

Les résultats de la concentration de CO₂ et de CO en fonction de la température et ceux de la vitesse spécifique sont montrés sur les **figures V.9** et **V.10**, respectivement. La température correspondant à la vitesse maximale d'oxydation, **T_{max}**, est de **468°C en présence de CeZrO₂ et de 457°C et 492°C sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement**. Une vitesse spécifique V_{spé} de 71 μmol/s-gini est obtenue sur le support CeZrO₂, qui augmente à 78 μmol/s-gini sur **Au/CeZrO₂-DP** puis diminue à 67 μmol/s-gini sur **Au/CeZrO₂-RC**.

Les résultats de sélectivité S_{CO₂}^m calculées à T_{max}, reportées dans le **tableau V.4**, montrent que S_{CO₂}^m est de 72% pour l'oxydation non catalysée qui est le même résultat obtenu sous O₂ seul, ce qui montre que la présence du NO, n'a aucun effet sur l'oxydation de CO en CO₂ sans présence

de catalyseur. Par contre $S_{CO_2}^m$ augmente de 92% (sans présence du NO) à 99% en présence de NO, sur CeZrO₂.

Tableau V.4. Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous NO+O₂ comparée à l'oxydation du NC sous O₂.

Catalyseur	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	Vspé(μmol/s .gini)	S _{CO₂^m} (%)	ΔT50 (TNO+O ₂ -TO ₂)
Sans cata	483	574	600	76	72	-39
CeZrO ₂	370	437	468	71	99	-35
Au/CeZrO ₂ -DP	372	439	457	78	100	-19
Au/CeZrO ₂ -RC	398	473	492	67	99	-9

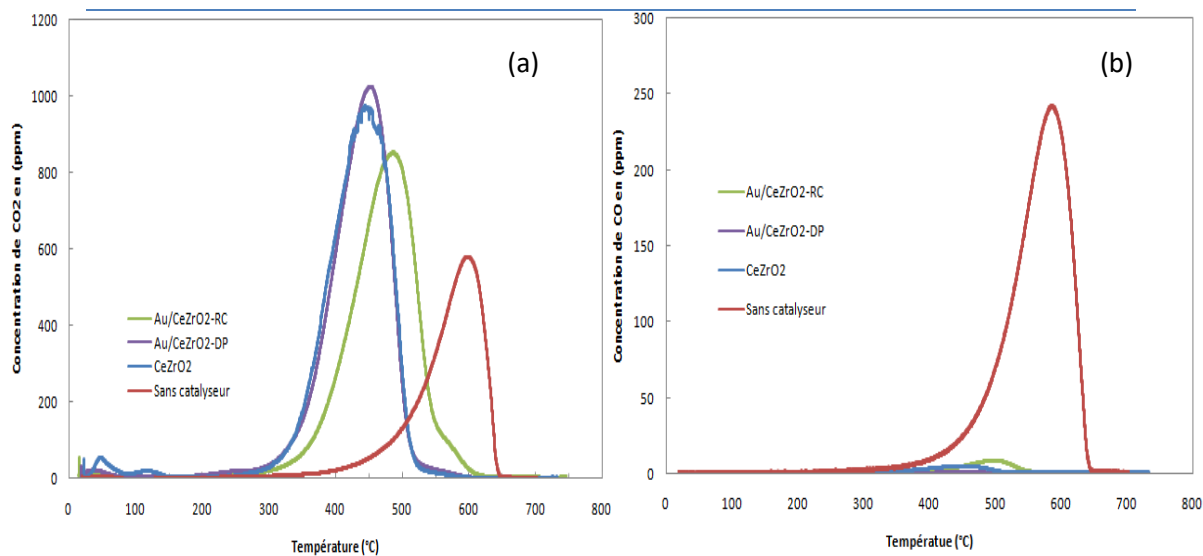


Fig V.9. Emissions de CO₂ (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous NO+O₂ en fonction de la température.

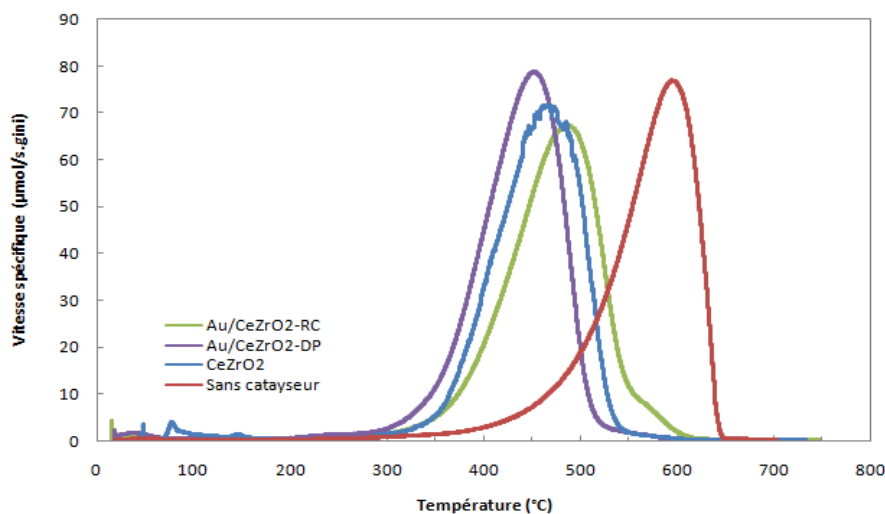


Fig V.10. Courbes de la vitesse spécifique d'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

En présence de catalyseur, il a été largement rapporté que l'ajout de NO dans le mélange réactionnel favorise la formation d'un intermédiaire oxydant, le NO_2 . Ce dernier est connu pour être un oxydant actif pour le noir de carbone à basse température ($<500^{\circ}\text{C}$). NO_2 peut en effet surmonter le mauvais contact entre la suie et le catalyseur en raison de ses performances de diffusion efficaces et favoriser l'oxydation de la suie dans des conditions de faible contact [7-9].

Zang et al. [10], ont confirmé que l'ajout de NO peut améliorer significativement l'activité d'oxydation des suies sous contact faible. Cependant ces auteurs mettent en évidence que cette amélioration n'est pas évidente sous un fort contact (qui est notre cas). Ils suggèrent ainsi que la promotion de l'addition de NO sur l'oxydation des suies est fortement affectée par la nature et la force de contact entre catalyseur et suie. En conséquence on peut conclure qu'un contact catalyseur-suie plus intime ou différent est obtenu pour $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ par rapport au $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et CeZrO_2 .

Sans présence de catalyseur, l'effet bénéfique du NO_2 pourrait être lié au fait que la force de la liaison $\text{O}-\text{NO}$ dans le NO_2 est sensiblement plus faible que la force de la liaison $\text{O}-\text{O}$ dans O_2 (Christensen et al. 2017) [11].

V.2.2. Sous atmosphère humide

Nous avons aussi étudié l'influence de la présence d'eau sur les performances d'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$, les résultats de conversion sont comparés à ceux obtenus sans présence d'eau et sont représentés sur la **figure V.11**. L'évolution de la concentration en CO et CO_2 est montrée dans la **figure V.12**. Tous les résultats sont résumés dans le **tableau V.5**.

Les résultats révèlent qu'en absence de catalyseur un effet inhibiteur de l'eau est observé, cependant cet effet inhibiteur n'est pas observé avec les catalyseurs. Le catalyseur $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et le support seul (CeZrO_2) montrent une réactivité presque semblable avec une légère amélioration dans la T_{50} , de l'ordre de 10°C , par contre une augmentation très nette de performance est observée sur le catalyseur $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$ avec une baisse en température T_{50} de l'ordre de 27°C . La variation de concentration de CO et CO_2 en fonction de la température pour les expériences sous conditions humides a été enregistrée (**figure V.12**). Nous observons sur cette figure, comme dans le cas des conditions sèches, que les températures au maximum des pics de production $T_{p\text{CO}_2}$ et $T_{p\text{CO}}$ sont très proches et sont **plus faibles en présence d'eau** sur tous les catalyseurs.

En ce qui concerne la sélectivité en $\text{CO}_2(S_{\text{CO}_2}^m)$ les résultats ne montrent aucun changement dans les valeurs.

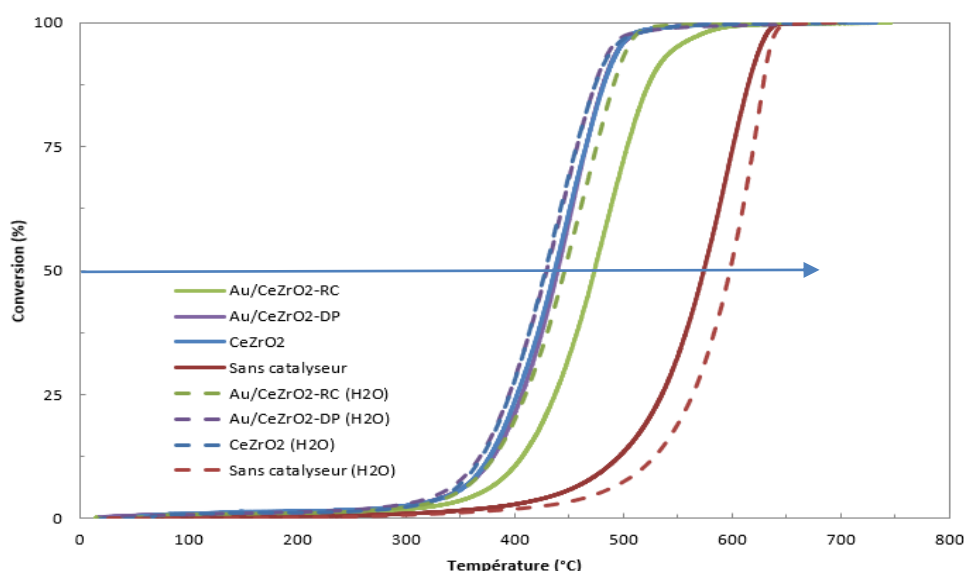


Fig V.11. Oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$: Evolution de la conversion en fonction de la température sur CeZrO_2 , $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au}/\text{CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence et en absence de l'eau.

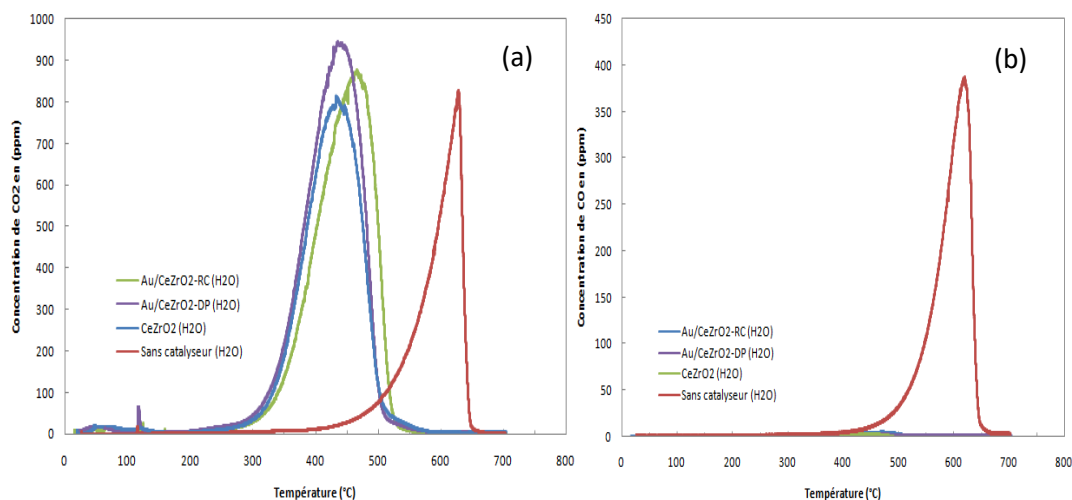


Fig V.12. Emissions de CO₂ (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous NO+O₂ en présence d'eau en fonction de la température.

Tableau V.5. Résultats d'oxydation du NC sous NO+O₂ sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence et en absence de l'eau.

Catalyseur	NO+O ₂					NO+O ₂ +H ₂ O					ΔT ₅₀
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	V _{spé} (μmol/s.gini)	S _{CO₂} ^m (%)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	V _{spé} (μmol/s.gini)	S _{CO₂} ^m (%)	
Sans cata	483	574	600	76	65	517	598	629	110	34,6	+24
CeZrO ₂	370	437	468	71	99	362	428	437	72	100	-9
Au/CeZrO ₂ -DP	372	439	457	78	100	360	429	442	74	100	-10
Au/CeZrO ₂ -RC	398	473	492	67	99	373	446	468	71	99	-27

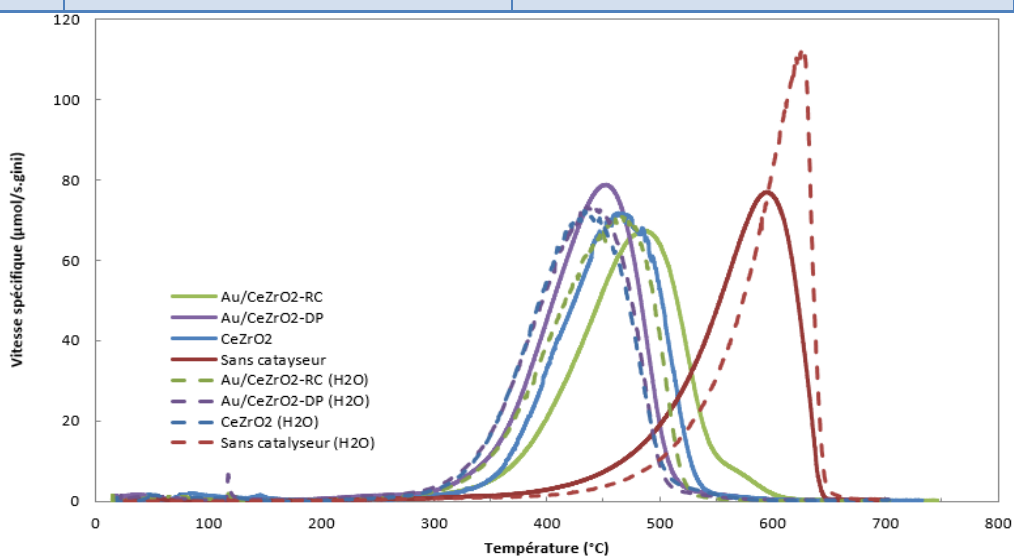


Fig V.13. Vitesse d'oxydation du NC sous NO+O₂ sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence et en absence de l'eau.

La **figure V.13** donnant l'évolution de la vitesse en fonction de la température, montre que la vitesse augmente légèrement en présence d'eau sur CeZrO_2 et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et est pratiquement doublée sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ à des températures $< 400^\circ\text{C}$.

En effet, la formation d'une grande quantité de NO_2 sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, est confirmée sur la **figure V.14** donnant l'évolution de la concentration de NO et de NO_2 sur les catalyseurs. En conséquence il est possible d'émettre l'hypothèse que l'amélioration de performance sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en présence d' H_2O est en relation avec la formation de plus grande quantité de NO_2 sur ce catalyseur par rapport à celle formée sur CeZrO_2 et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, ceci est probablement dû à la présence de plus grande quantité d'or métallique Au^0 en surface sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

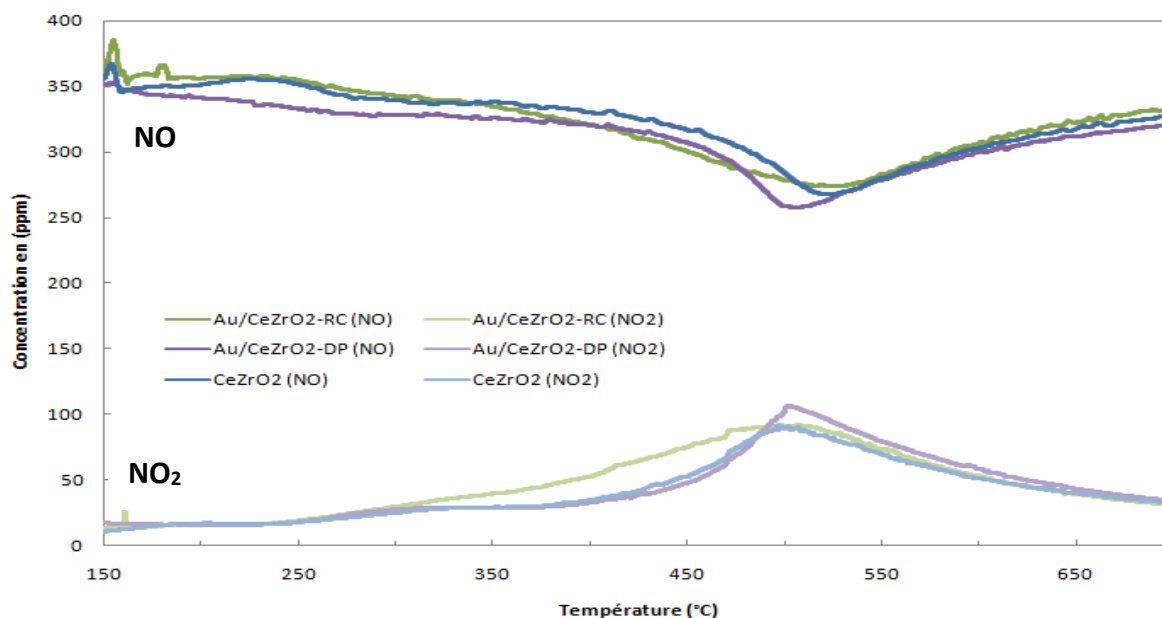


Fig V.14. Oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ en présence d'eau : formation du NO_2 .

Matarrese et al. [12], ont étudié l'effet de la présence de NO_x et d' H_2O sur l'oxydation d'une suie modèle en mode isotherme. Ils ont montré que la vitesse d'oxydation est augmentée après l'ajout d'eau au mélange d'oxydation NO_x+O_2 . Ils ont attribué cette augmentation de vitesse à la formation d'acide nitrique, ce qui augmente la capacité de stockage d'oxygène et affecte positivement l'oxydation de suie par NO_2 et provoque la génération de l'oxygène moléculaire. Ces auteurs ont conclu que la suie réagit principalement avec le NO_2 à basse températures alors que à des températures plus élevées, l' O_2 est le principal oxydant.

D'autre part, (Kelemen et al. Et Otake et al.), ont confirmé que l'oxydation des surfaces de carbone par l'acide nitrique, HNO_3 , génère une fraction importante d'espèces acides en surface qui, lors du chauffage, libèrent des fractions importantes de CO_2 et de H_2O à des températures qui restent relativement basses [13,14].

V.2.3. Effet de la méthode de synthèse et du contenu en or sur la réactivité catalytique

Aussi pour ce mélange oxydant $\text{NO}+\text{O}_2$, nous avons calculé la vitesse d'oxydation normalisée par gramme d'or (Au) afin de confirmer nos conclusions, les résultats sont représentés dans la **figure V.15** et résumés dans le **tableau V.6**.

Les résultats de vitesses spécifiques normalisées révèlent, que le catalyseur préparé par dépôt-précipitation présente une activité catalytique pour l'oxydation du NC sous $\text{NO}+\text{O}_2$ plus intéressante en absence d'eau à basse température ($< 500^\circ\text{C}$). Cependant sous des conditions humides, le catalyseur préparé par réduction chimique montre une meilleure performance, ceci peut être en relation avec un mécanisme différents d'oxydation en présence d'eau, et confirme qu'en présence d'eau que la formation de NO_2 qui est plus importante sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ améliore l'oxydation à basse température, en absence d'eau apparemment il existe une compétition entre l'oxydation par O_2 et NO_2 .

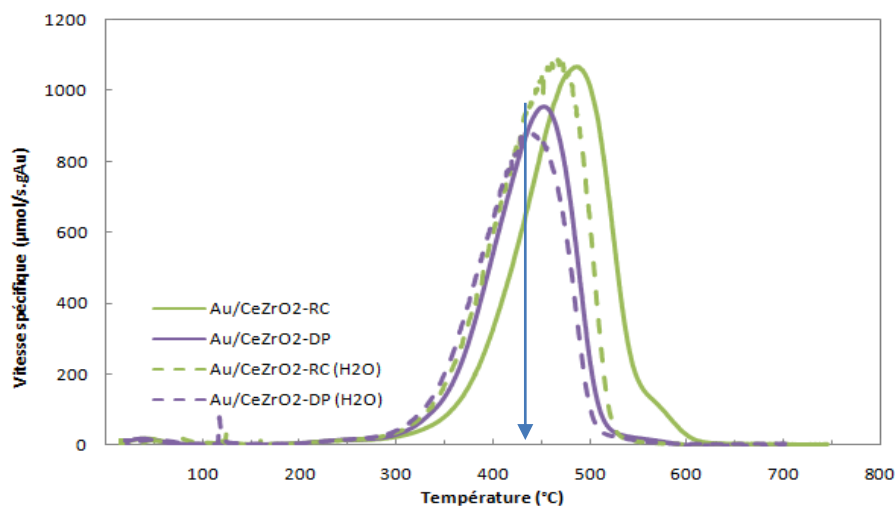


Fig V.15. Vitesse spécifique normalisée en $\mu\text{mol/s.gAu}$ en fonction de la température en absence et en présence d'eau

Tableau V.6. Oxydation du NC en fonction de la température sous NO+O₂. Variation de la vitesse spécifique normalisée en μmol/s.gAu en fonction de la température.

Catalyseur	NO+O ₂		NO+O ₂ +H ₂ O	
	T _{max} (°C)	Vspé(μmol/s.gAu)	T _{max} (°C)	Vspé (μmol/s.gAu)
Au/CeZrO ₂ -DP	458	943	442	878
Au/CeZrO ₂ -RC	492	1058	468	1084

V.3. Oxydation du noir de carbone sous le mélange NO₂ + NO + O₂

V.3.1. Sous atmosphère sèche

L'oxydation des suies Diesel réelles s'effectue en général sous un mélange complexe contenant à la fois O₂ et NO_x (NO+NO₂). Pour cela, il est intéressant de tester la réactivité du NC par ce mélange complexe.

Les tests d'oxydation en température programmée sous le mélange complexe NO₂+NO+O₂, ont été effectués en phase gazeuse sous un débit total du gaz injecté dans le réacteur est fixé à 60 NI/h pour tout matériau utilisé (support catalytique, sans et avec catalyseurs). Le mélange réactionnel est constitué de 10% O₂, 200 ppm de NO et 200 ppm NO₂ en présence et en absence de H₂O, le tout dilué dans l'azote. Les mêmes conditions de mélange des catalyseurs avec le NC que celles utilisées pour l'oxydation sous O₂ sont adoptées.

L'évolution de la conversion du NC en fonction de la température sans présence de catalyseur, sur le support CeZrO₂, et sur les deux catalyseurs à base d'or Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, est présentée dans la **figure V.16**. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sous O₂ seul et sont résumés dans le **tableau V.7**.

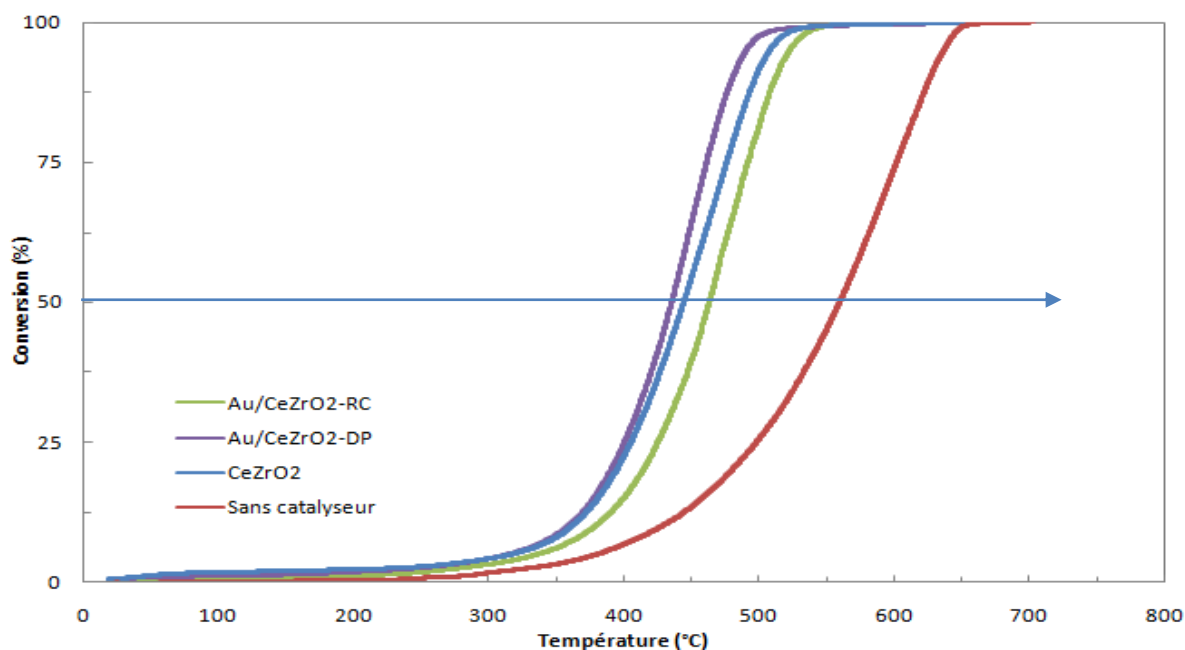


Fig V.16. Evolution de la conversion du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ sans présence du catalyseur, sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

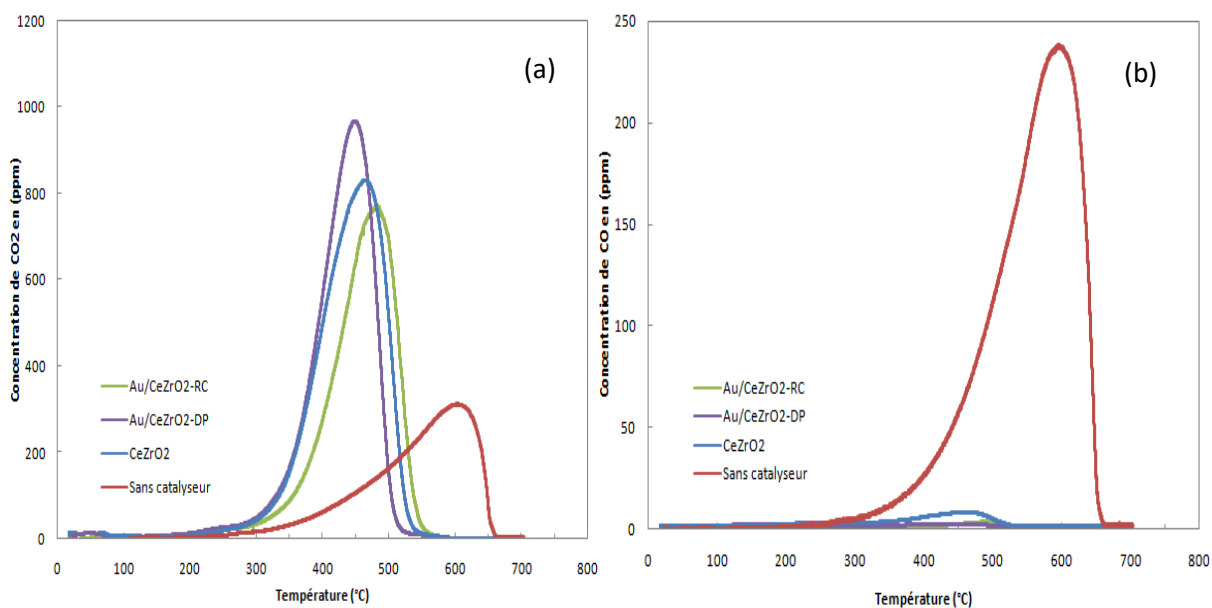


Fig V.17. Emissions de CO_2 (a) et de CO (b) lors de la conversion du NC sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ en fonction de la température.

Une comparaison des figures V.1 et V.17 montrent un effet bénéfique de la présence des NOx dans le mélange oxydant sur l'oxydation du NC, sans présence et en présence de catalyseur. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sous le mélange NO+O₂. En effet sans présence de catalyseur, une différence en T₅₀, ΔT₅₀ de (-54°), par rapport aux résultats de réaction sous O₂ seul est obtenue (**Tableau. V.7**). Sur les différents catalyseurs, une baisse dans T₅₀ de 28°, 23° et 19° est enregistrée sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement. Il est également remarquable que l'ajout de NO₂ dans le mélange réactionnel constitué de O₂ et NO (comparaison des Tableaux V.5 et V.7), ne modifie pas grandement le comportement des catalyseurs.

Tableau V.7. Résultats de l'oxydation du noir de carbone sous NO₂+NO+O₂ comparée à l'oxydation du NC sous O₂.

Catalyseur	O ₂				NO ₂ +NO+O ₂						
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S ^m _{CO₂} (%)	T _{max} (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S ^m _{CO₂} (%)	T _{max} (°C)	ΔT ₅₀ (°C)	ΔT _{max} (°C)	
Sans catalyseur	551	613	72	631	428	559	57,02	605	-54	-26	
CeZrO ₂	398	472	92	480	361	444	99	455	-28	-25	
Au/CeZrO ₂ -DP	388	458	100	462	358	435	100	442	-23	-20	
Au/CeZrO ₂ -RC	410	482	99	481	379	463	99	486	-19	+5	

Les résultats de vitesse spécifique confirment ces résultats. Aussi nous observons que la sélectivité en CO₂ S^m_{CO₂} sur le support CeZrO₂ augmente de 92% à 99% en présence des NOx. Pour les 2 catalyseurs à base d'or la sélectivité en CO₂ est déjà élevée sous O₂ seul.

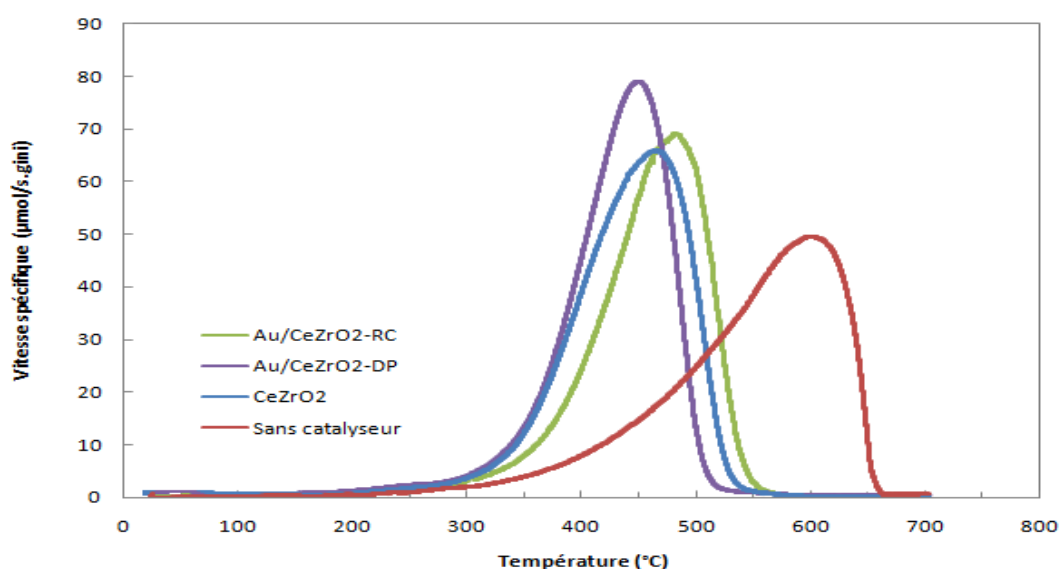


Fig V.18. Vitesse spécifique d'oxydation du NC sous NO₂+NO+O₂.

V.3.2. Sous atmosphère humide

Pour ce type de mélange oxydant, nous avons étudié également l'effet de la présence d'eau sur les performances d'oxydation, les résultats de l'évolution de conversion et vitesse spécifique et celle de concentration d'émissions de CO et CO₂ sont représentés sur les **figures V.19** et **V.20** respectivement. Les valeurs de T₁₀, T₅₀, S_{CO₂}^m et Tmax sont reportées dans le **tableau V.8**.

Tableau V.8. Résultats d'oxydation du NC sous NO₂+NO+O₂ sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en présence et en absence de l'eau.

Catalyseur	NO ₂ +NO+O ₂				NO ₂ +NO+O ₂ +H ₂ O				ΔT ₅₀ (°C)
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	Tmax (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	Tmax (°C)	
Sans catalyseur	428	559	57,02	605	389	555	71,86	612	-4
CeZrO ₂	361	444	99	455	350	425	97,8	456	-19
Au/CeZrO ₂ -DP	358	435	100	442	341	417	100	420	-18
Au/CeZrO ₂ -RC	379	463	100	486	362	447	99	458	-16

Les résultats révèlent, que l'ajout d'eau au mélange oxydant complexe a un effet bénéfique sur l'oxydation du NC, surtout en présence du catalyseur, ceci en accord avec les résultats obtenus sous O₂ et sous le mélange NO+O₂.

En effet, nous observons une baisse dans la T₅₀ de l'ordre de 19°, 18° et 16° en comparaison avec les conditions sèche sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, respectivement. Par contre, une baisse dans T₁₀ plus prononcée est remarquée sur les 2 catalyseurs à base d'or par rapport au support. En ce qui concerne la sélectivité, nous observons une légère diminution de S_{CO₂}^m sur CeZrO₂.

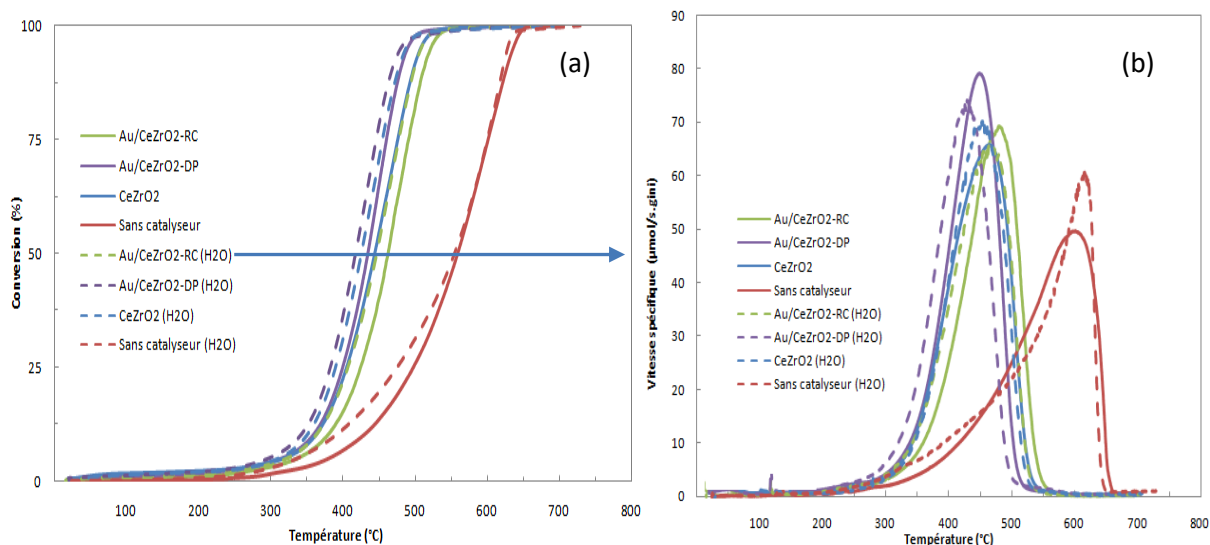


Fig V.19. Courbes de conversions superposés (a) et de vitesse spécifique (b).

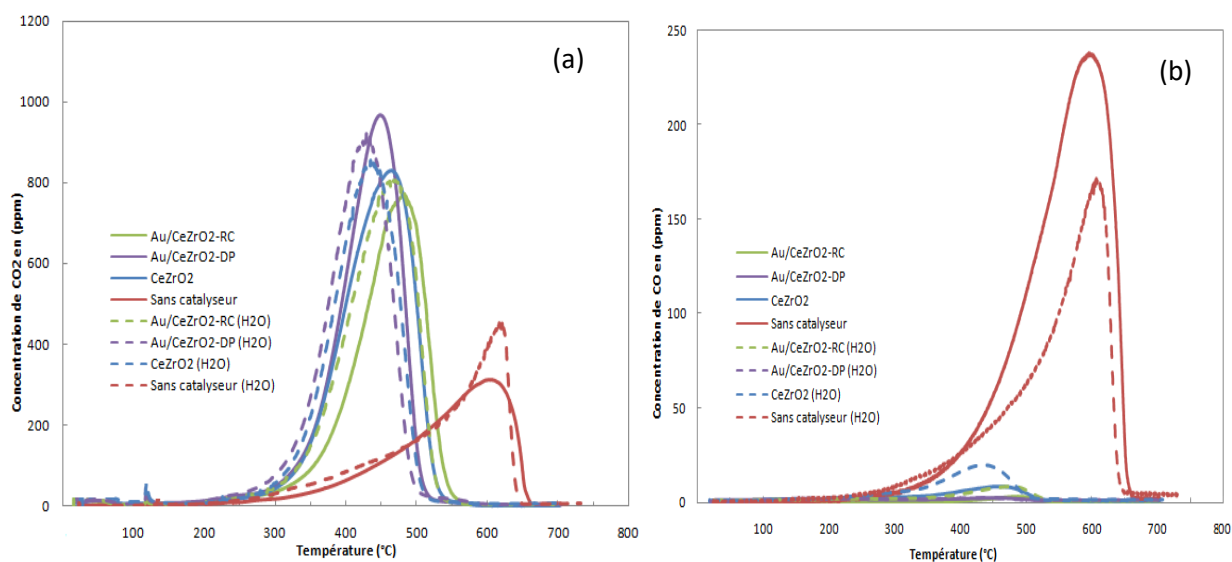


Fig V.20. Courbes de concentration de CO₂ superposés en présence et en absence d'eau.

V.3.3. Effet de la méthode de synthèse et du contenu en or sur la réactivité catalytique

Les résultats de vitesses spécifiques normalisées, démontrés dans la (**figure V.21** et le **tableau V.9**) révèlent que, sous un mélange complexe NO₂+NO+O₂ sous les conditions sèches ou humides, le catalyseur préparé par dépôt-précipitation présente une activité légèrement plus importante que le catalyseur préparé par réduction chimique à basse température (T<475°C). Cependant à plus haute température, le catalyseur Au/CeZrO₂-RC montre une plus grande performance.

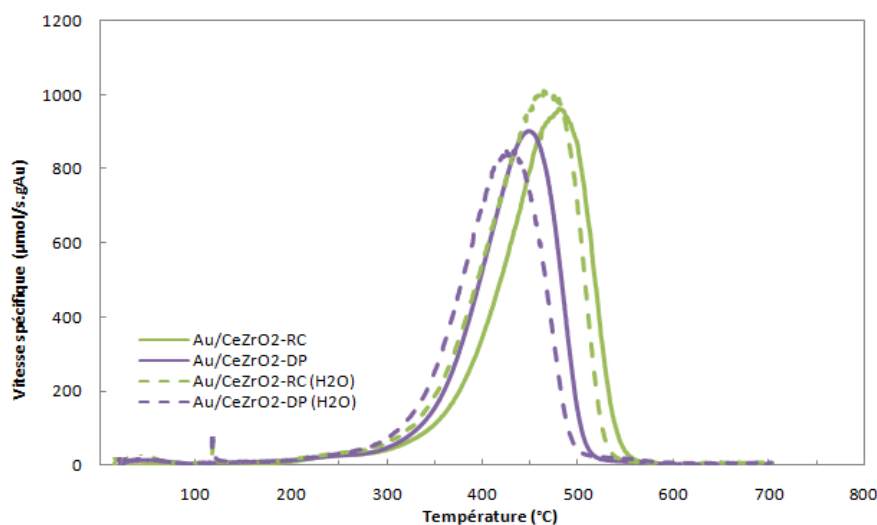


Fig V.21. Oxydation du NC en fonction de la température sous $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$. Variation de la vitesse spécifique normalisée en ($\mu\text{mol/s.gAu}$) en présence et en absence de l'eau.

Tableau V.9. Oxydation de suies sous le mélange : $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$ en absence et en présence d'eau.

Catalyseur	$\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$		$\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	
	T_{max} (°C)	Vspé($\mu\text{mol/s.gAu}$)	T_{max} (°C)	Vspé ($\mu\text{mol/s.gAu}$)
Au/CeZrO ₂ -DP	442	890	420	829
Au/CeZrO ₂ -RC	486	950	458	999

V.3.4. Effet du mélange réactionnel sur les performances des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du NC

La **figure V.22** et le **tableau V.10** permettent d'établir un bilan de l'ensemble des expériences menées pour étudier la réactivité, vis-à-vis de l'oxydation du NC, des catalyseurs étudiés au cours de ce travail. Quel que soit le catalyseur, nous observons une amélioration des performances sous un mélange oxydant $\text{NO}+\text{O}_2$ et NO_x+O_2 en comparaison avec les performances sous O_2 . En effet la T_{10} , diminue presque de même façon sur tous les catalyseurs, cependant, nous remarquons que T_{50} diminue beaucoup sur CeZrO_2 et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$. Nous attribuons l'effet moins marquant de la présence des NO_x dans le mélange oxydant sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, au fait qu'un contact plus intime existe entre ce catalyseur et la suie.

Aussi, pour le support CeZrO_2 , nous observons une nette augmentation de sélectivité en CO_2 $S_{\text{CO}_2}^m$ sur le support en présence des NO_x . Ce phénomène ne peut être observé sur les 2 catalyseurs à base d'or puisque la sélectivité en CO_2 est déjà importante sous O_2 seul.

En présence d'eau, nous observons également, pour le support, une amélioration de la sélectivité en CO_2 sous oxygène seul, en effet $S_{\text{CO}_2}^m$ augmente de 92% à 99%. En revanche, sous le mélange complexe ($\text{NO}+\text{NO}_2+\text{O}_2$), la sélectivité en CO_2 est légèrement moins importante en présence d'eau. Globalement, nous pouvons conclure que les 2 catalyseurs à base d'or restent toujours plus bénéfiques par rapport au support sous le mélange complexe.

Tableau V.10. Récapitulatif des résultats d'oxydation du NC sous les trois mélanges gazeux sur CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

Catalyseur	O_2				$\text{NO}+\text{O}_2$				$\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$			
	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)
CeZrO_2	398	472	92	480	368	437	99	468	361	444	99	455
$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$	388	458	100	462	372	440	100	458	358	435	100	442
$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$	410	482	99	481	398	474	99	492	379	463	99	486

Il faut par contre noter qu'actuellement les développements techniques des moteurs diesel visent à supprimer les émissions brutes de NO_x , ce qui nécessite donc un système catalytique performant en l'absence de NO_x [15-17]. En conséquence, la présence d'or est bénéfique par rapport au support seul CeZrO_2 , non seulement pour abaisser la température d'oxydation, mais aussi pour obtenir une sélectivité en CO_2 proche de 100%, et ainsi assurer la conversion de CO en CO_2 à plus basse température, qui est confirmé par nos résultats d'oxydation de CO en phase gazeuse.

Tableau V.11. Effet du mélange en présence de H_2O .

Catalyseur	$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$				$\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$				$\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$			
	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{\text{CO}_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)
CeZrO_2	370	435	98,8	437	362	428	99,6	437	350	425	97,8	456
$\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$	365	431	99,7	432	360	429	99,7	442	341	417	99,7	420
$\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$	382	454	99,7	457	373	446	99,4	468	362	447	99,1	458

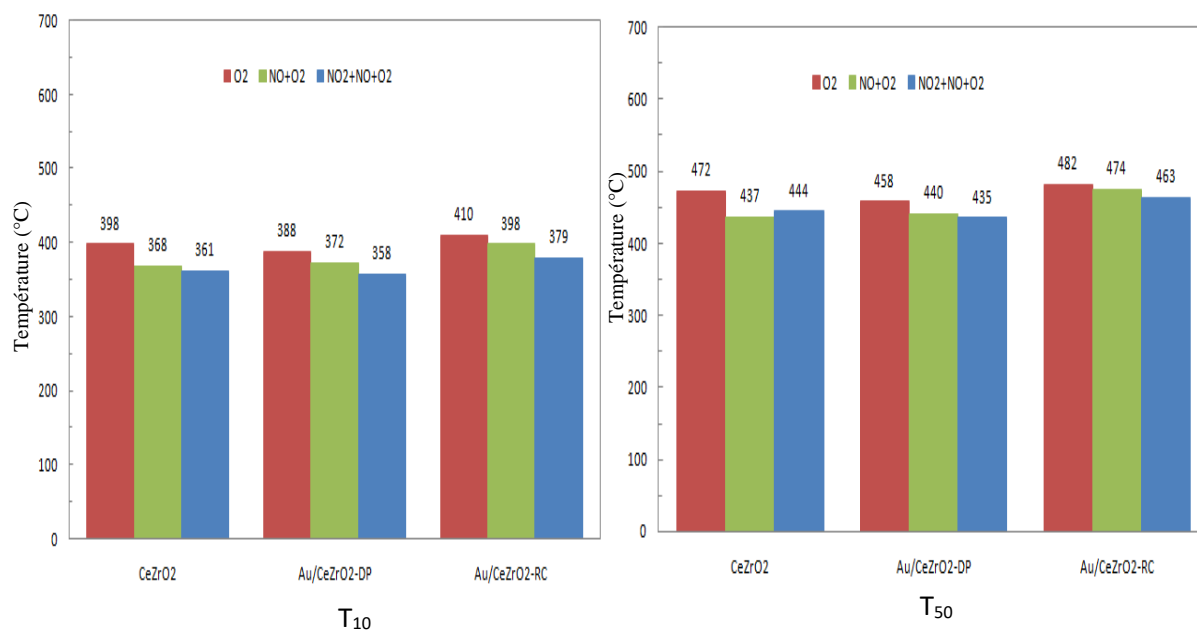


Fig V.22. Évaluation des T₁₀ et T₅₀ sur les catalyseurs sous différents mélanges oxydants.

V.4. Effet de la présence d'éléments inorganiques (Na et P)

Afin de tester la stabilité des catalyseurs en présence d'impuretés inorganiques provenant de l'échappement de carburant biodiesel, nous avons examiné, l'impact de l'imprégnation des catalyseurs par les éléments inorganiques (Na et P) sur leur performance en oxydation du NC sous les deux oxydants, l'oxygène O₂ seul et le mélange complexe NO₂+NO+O₂, en absence et en présence d'eau.

V.4.1. Tests d'oxydations en absence d'eau

Les résultats de conversion et de vitesse spécifique obtenus sur les différents catalyseurs avant et après imprégnations du sodium et du phosphore, sont reportés dans la **figure V.23** et **V.24** les valeurs de T₁₀ T₅₀ T_{max} et S_{CO₂}^m sont résumées dans le **tableau V.12**.

Tableau V.12. Oxydation du NC sous O₂, sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, avant et après imprégnation par Na et P.

Catalyseur	O ₂				NO ₂ +NO+O ₂			
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S ^m _{CO₂} (%)	Tmax (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S ^m _{CO₂} (%)	Tmax (°C)
CeZrO ₂	398	472	92,1	480	361	444	99	455
Na/CeZrO ₂	433	507	98,6	533	369	452	94,8	475
P/CeZrO ₂	494	587	62,5	621	404	538	67,1	583
Au/CeZrO ₂ -DP	388	458	99,9	462	358	435	99,7	442
Na/Au/CeZrO ₂ -DP	395	475	99,1	489	358	445	99,4	458
P/Au/CeZrO ₂ -DP	518	618	60	641	426	560	67,6	588
Au/CeZrO ₂ -RC	410	482	99,5	481	379	463	99,5	486
Na/Au/CeZrO ₂ -RC	428	502	99	525	359	444	99,1	465
P/Au/CeZrO ₂ -RC	540	622	59,1	643	425	562	57,0	588

V.4.1.1 Effet de la présence du sodium Na

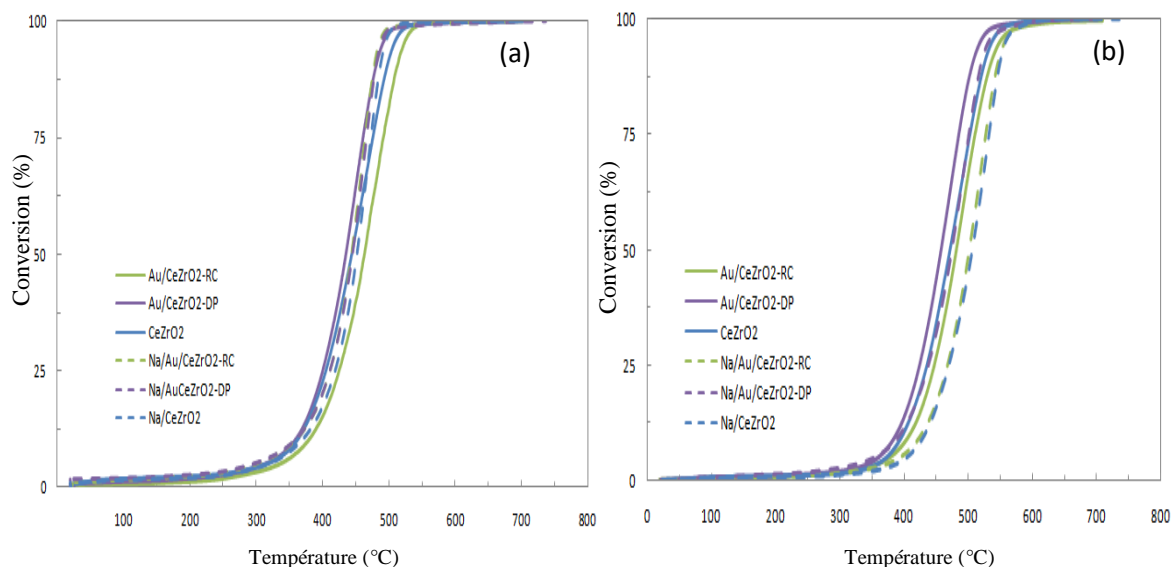


Fig V.23. Courbes de conversion des catalyseurs avant et après imprégnation du sodium sous NO_x+O₂ (a) et O₂ (b).

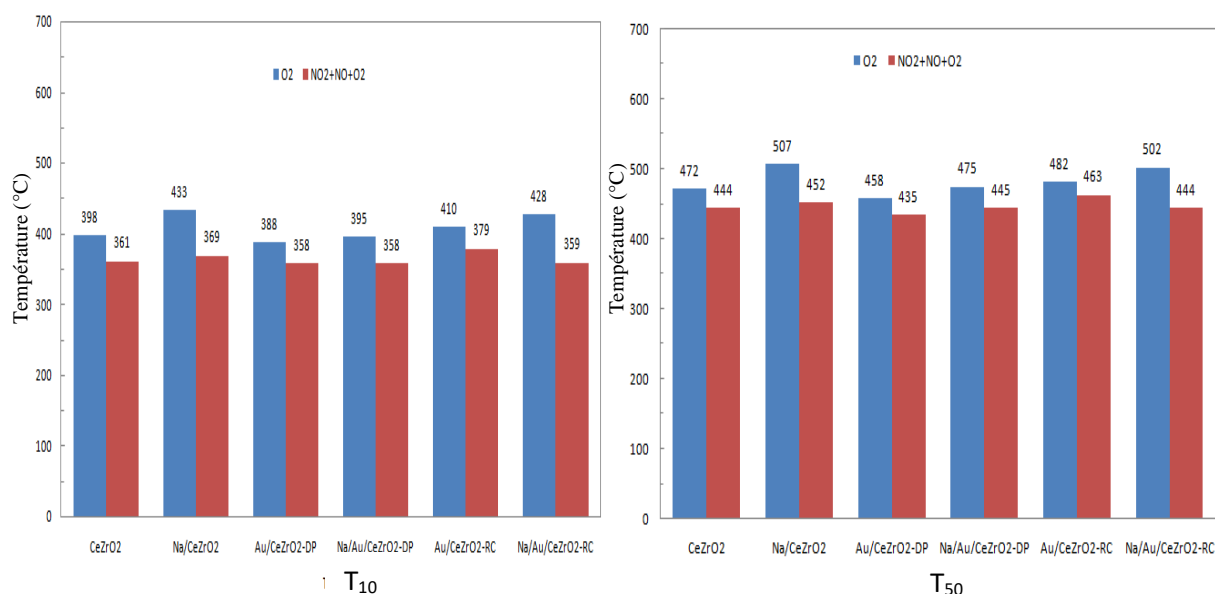


Fig V.24. Evolution de T₁₀ et T₅₀ sur les catalyseurs, sous O₂ et sous NO₂+NO+O₂: effet de la présence du sodium.

D'après les résultats, nous observons que la présence du sodium a un effet négatif sur l'initiation de l'oxydation du NC sous O₂, ce qui traduit par une augmentation dans la température T₁₀ sur tous les catalyseurs, cependant il paraît que le support CeZrO₂ est plus sensible à la présence du sodium sous O₂.

Si nous observons les tendances sous le mélange oxydant complexe, nous remarquons que la présence du Na a un effet inhibiteur sur CeZrO₂. En effet, la T₁₀ augmente de 361 à 369°C. Sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, la présence du sodium n'a aucun effet sur sa performance. Cependant, la présence du sodium a un effet plutôt promoteur sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC.

En ce qui concerne les résultats de température de T₅₀, nous observons la même évolution que celle obtenue sur la T₁₀, et ceci quel que soit le mélange oxydant, avec un effet promoteur remarquable du sodium observé sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC sous le mélange complexe.

En ce qui concerne la sélectivité en CO₂, nous observons que sur le support, la sélectivité augmente de 92% à 98% sous O₂, mais elle diminue de 99% à 94% sous le mélange complexe.

Globalement, le catalyseur Au/CeZrO₂-RC s'est montré plus stable en présence du sodium, avec meilleure performance obtenue, en point de vue température et de sélectivité.

V.4.1.2. Effet de la présence du phosphore P

L'impact de la présence du phosphore sur la réactivité des catalyseurs exprimé par la température T_{10} et T_{50} est montré dans la **figure V.25**.

Les résultats de la température d'initiation de l'oxydation exprimées en T_{10} , révèlent un effet inhibiteur du phosphore sur tous les catalyseurs et ceci pour les deux types d'oxydation, O_2 et NO_x+O_2 , avec un effet inhibiteur plus marqué sous O_2 . Aussi, nous observons que l'or est apparemment plus sensible à la présence du phosphore sous O_2 . Cependant, sous le mélange complexe, le catalyseur préparé par réduction chimique, semble moins impacté par la présence du phosphore en comparaison avec $Au/CeZrO_2$ -DP.

D'autre part, si on observe les résultats de T_{50} , nous observons une désactivation de tous les catalyseurs par le phosphore sous les 2 oxydants, cependant, les deux catalyseurs à base d'or sont plus sensibles au phosphore en comparaison avec le support sous oxygène par contre l'effet du phosphore sur leur réactivité deviens moins important sous le mélange complexe.

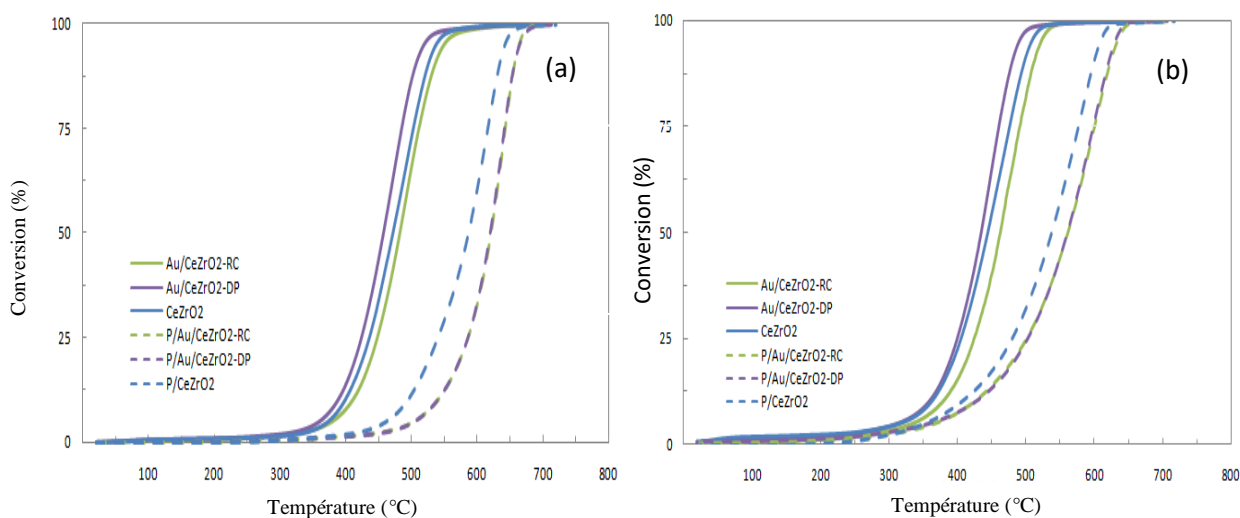


Fig V.25. Oxydation du NC sous (a) O_2 et (b) NO_x+O_2 : Evolution de la conversion du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du phosphore.

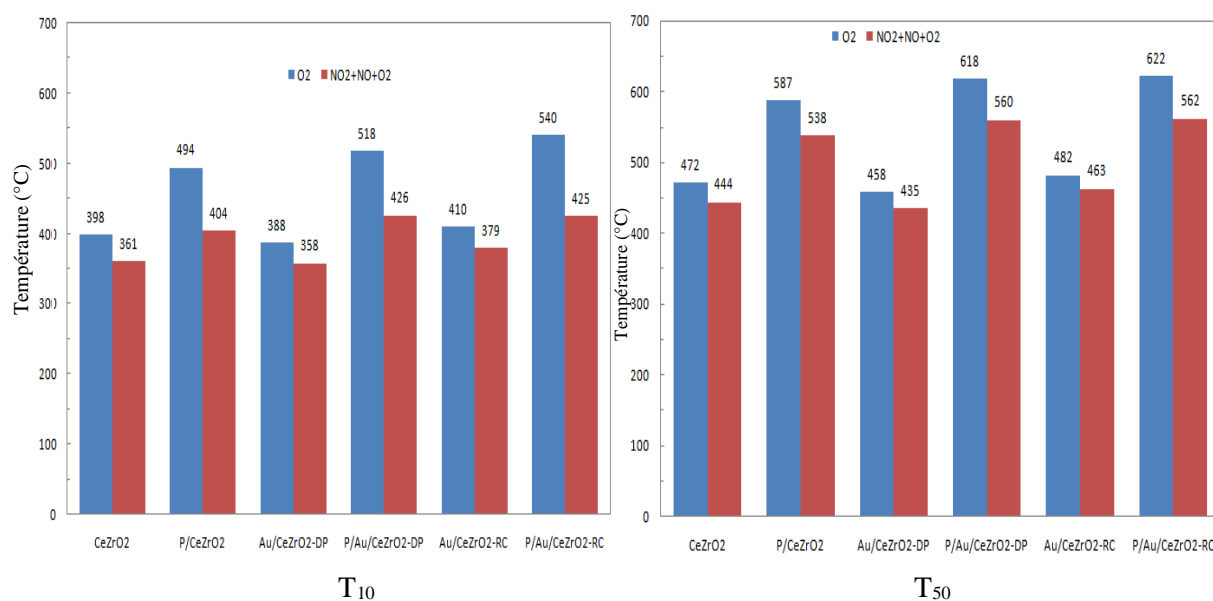


Fig V.26. Evolution de T_{10} et T_{50} sur les catalyseurs, sous O_2 et sous NO_2+NO+O_2 : effet de la présence du phosphore.

V.4.2. Test d'oxydation en présence d'éléments inorganiques sous des conditions humides

Les résultats de conversion et de vitesse spécifique obtenus sur les différents catalyseurs avant et après imprégnations du sodium et du phosphore en présence d'eau, sont reportés dans la **figure V.27**, les valeurs de T_{10} T_{50} T_{max} et $S_{CO_2}^m$ sont résumées dans le **tableau V.13**.

Tableau V.13. Oxydation du NC sous O_2+H_2O et $NO_2+NO+O_2+H_2O$ sur $CeZrO_2$, $Au/CeZrO_2$ -DP et $Au/CeZrO_2$ -RC dopés par les éléments inorganiques (Na et P).

Catalyseur	O_2+H_2O				$NO_2+NO+O_2+H_2O$			
	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{CO_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	$S_{CO_2}^m$ (%)	T_{max} (°C)
$CeZrO_2$	370	435	98,8	437	350	425	97,8	456
$Na/CeZrO_2$	358	441	95,8	450	347	429	94,1	458
$P/CeZrO_2$	457	571	76,1	611	421	544	61,9	583
$Au/CeZrO_2$ -DP	365	431	99,7	422	341	417	99,7	420
$Na/Au/CeZrO_2$ -DP	393	476	98,5	496	344	424	99,4	440
$P/Au/CeZrO_2$ -DP	540	627	63,7	648	401	532	73,1	581
$Au/CeZrO_2$ -RC	382	454	99,7	457	362	447	99,1	458
$Na/Au/CeZrO_2$ -RC	379	460	99,1	476	332	417	99,1	434
$P/Au/CeZrO_2$ -RC	534	616	61,3	642	387	562	64,1	628

V.4.2.1. Effet de la présence du sodium Na

Les résultats révèlent que l'ajout du sodium apporte un effet bénéfique sur la température d'initiation de l'oxydation du NC sur le catalyseur CeZrO_2 et sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ et ceci quelque soit le mélange oxydant. Cependant, sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, nous observons un effet contraire, une légère désactivation de ce catalyseur sous O_2 seul est remarquée.

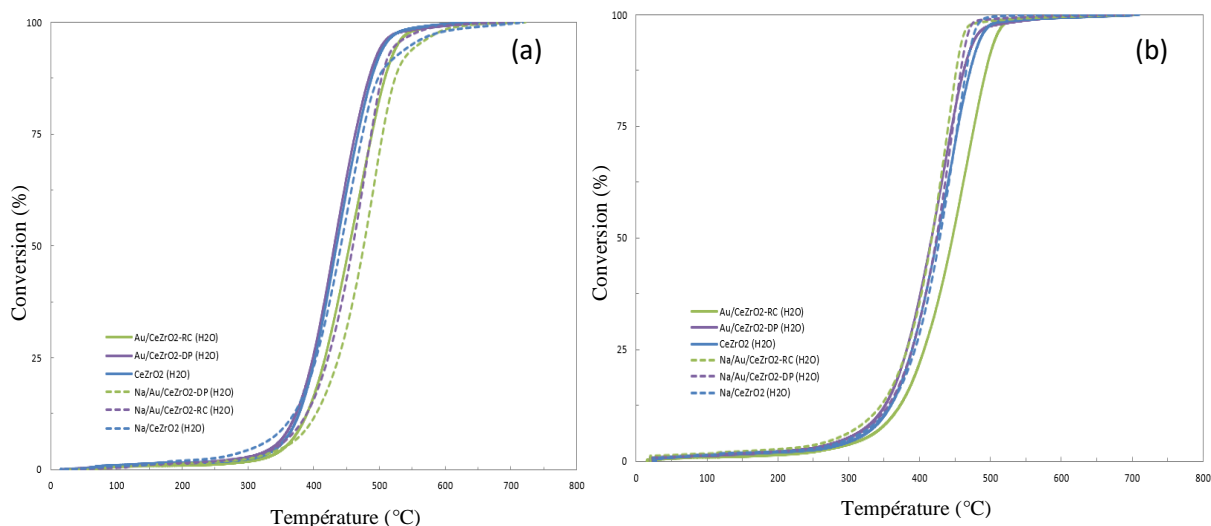


Fig V.27. Oxydation du NC sous O_2 (a) et $\text{NO}_x + \text{O}_2$ (b) en présence d'eau : Evolution de la conversion du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du sodium.

Aussi, nous remarquons que sous le mélange complexe, l'effet bénéfique du Na est plus prononcé sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ en comparaison avec CeZrO_2 et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, avec un abaissement de T_{50} de l'ordre de 30°C . Sous ce mélange oxydant une meilleure performance est enregistrée sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$, avec une température T_{10} de seulement 332°C .

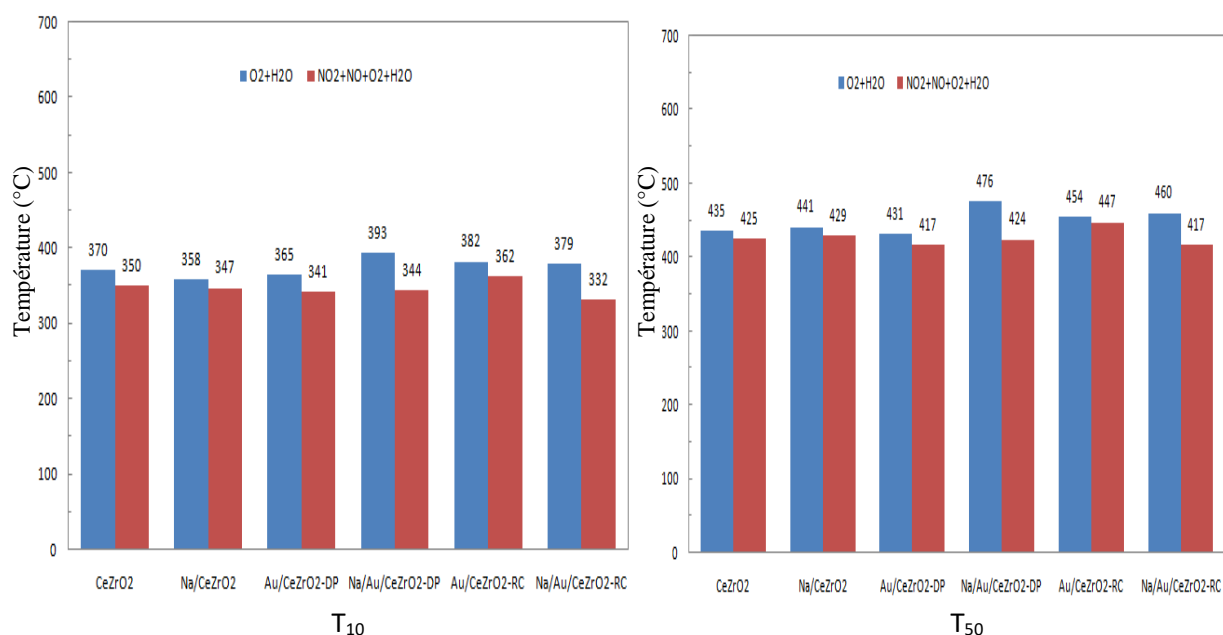


Fig V.28. Histogrammes (T₁₀ et T₅₀) d'oxydation du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du sodium (Na) sous O₂ et NO_x+O₂.

Si on regarde les résultats de T₅₀ sous O₂ seul, nous remarquons, qu'au contraire un effet inhibiteur du Na est observé, sur tous les catalyseurs, cependant, il paraît que le catalyseur Au/CeZrO₂-DP est le plus désactivé par la présence du Na. Sous le mélange oxydant complexe, aussi la présence du sodium semble inhiber la réaction d'oxydation NC sur CeZrO₂ et Au/CeZrO₂-DP, par contre un effet bénéfique net est observé sur Au/CeZrO₂-RC avec un gain de température de l'ordre de 30°C.

En ce qui concerne la sélectivité en CO₂, nous observons que sur le support, la sélectivité augmente de 92% à 98% sous O₂, et augmente à 94% sous le mélange complexe.

V.4.2.2. Effet de la présence du phosphore P

L'effet de la présence du phosphore sur la réactivité des catalyseurs, la température T₁₀ et T₅₀ est montré dans la **figure V.29**.

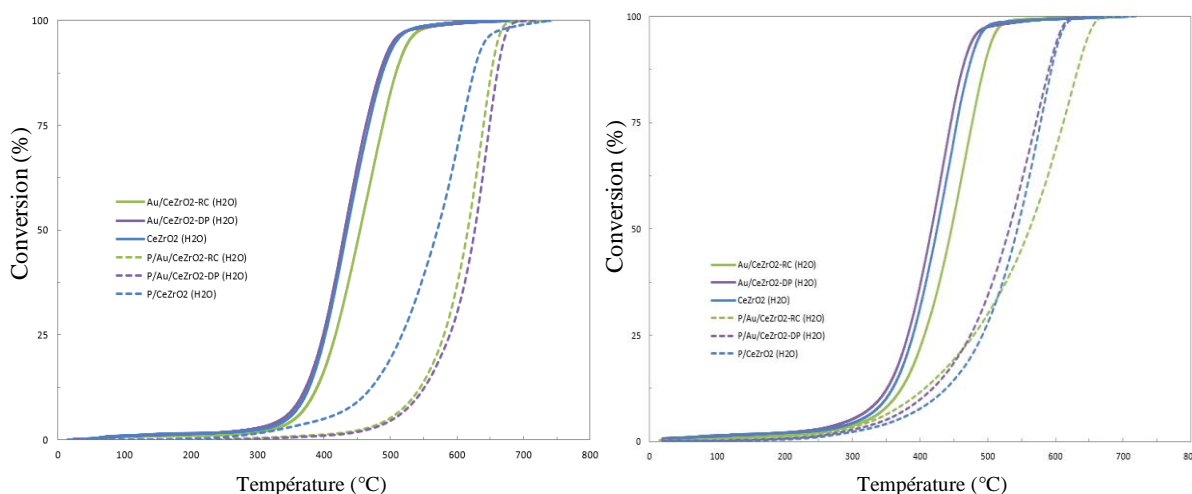


Fig V.29. Evolution de la conversion : effet de présence du phosphore.

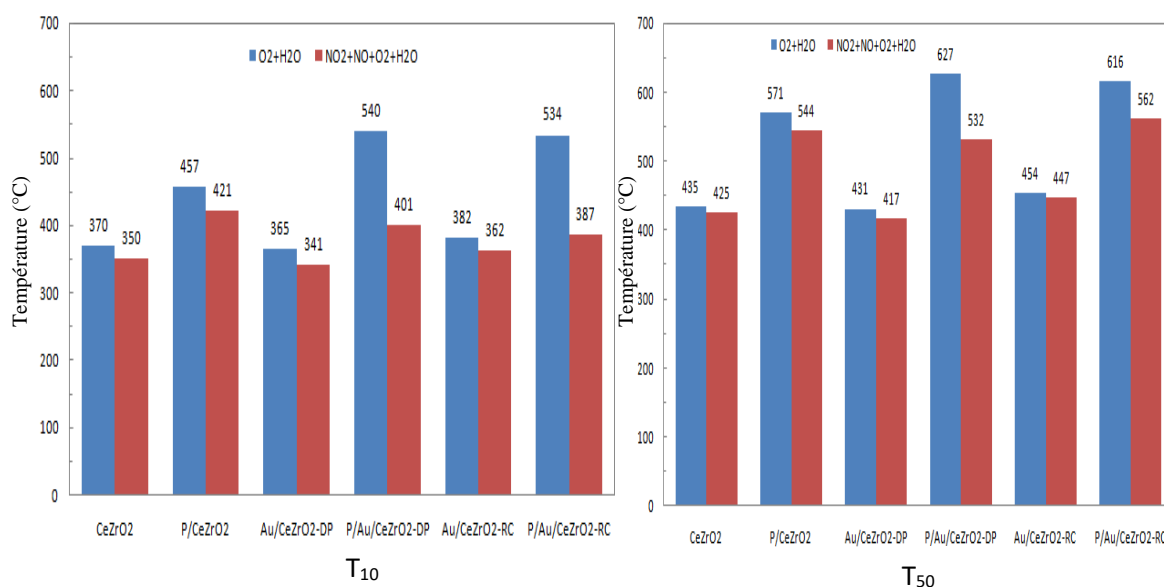


Fig V.30. Histogrammes (T₁₀ et T₅₀) d'oxydation du NC sur les catalyseurs avant et après imprégnation du phosphore (P) sous O₂ et NO_x+O₂.

Les résultats de la température d'ignition de l'oxydation exprimés en T₁₀, révèlent un effet inhibiteur du phosphore sur tous les catalyseurs et ceci pour les deux types d'oxydation, O₂ et NO_x+O₂, avec un effet plus marqué sous O₂. Aussi, nous observons que l'or est apparemment plus sensible à la présence du phosphore sous O₂, cependant, sous le mélange complexe, le catalyseur préparé par réduction chimique, semble moins affecté par la présence du phosphore et devient le plus actif à basse température.

D'autre part, si on observe les résultats de T₅₀, nous observons une désactivation de tous les catalyseurs par le phosphore sous les 2 oxydants, cependant, les deux catalyseurs à base d'or

sont plus sensibles au phosphore en comparaison avec le support sous oxygène par contre l'effet du phosphore sur leur réactivité deviens moins important sous le mélange complexe.

Globalement, concernant l'impact de présence du sodium, les résultats obtenus plutôt sur le catalyseur Au/CeZrO₂-RC sont en accord avec la littérature, en effet de nombreuses études ont confirmé que la présence de métaux alcalins tel que le potassium ou sodium dans les catalyseurs a un impact positif sur l'activité d'oxydation des suies [18–20].

Cependant, la présence du phosphore à montrait un effet négatif sur la réactivité de tous nos catalyseurs en accord avec quelques groupes de recherches qui ont confirmé que la présence de phosphore inhibe l'activité d'oxydation de la suie sous O₂ [21–23]. Par contre, sous le mélange complexe, le catalyseur préparé par réduction chimique, semble moins affecté par la présence du phosphore et devient le plus actif à basse température.

V.5. Résumé des principaux résultats catalytiques/ Corrélations réactivité-structure

La **figure V.31** et le **tableau V.14** permettent d'établir un bilan de l'ensemble des expériences menées pour évaluer la réactivité, vis-à-vis de l'oxydation du NC, des catalyseurs étudiés au cours de ce travail. Nous avons pris en considération que les réactions effectuées sous les deux mélanges oxydants : O₂ seul et NO_x+O₂, car nous pensons que ces deux oxydants sont plus important à exploiter du fait qu'ils reflètent l'oxydation sous les conditions réelles d'échappement diesel.

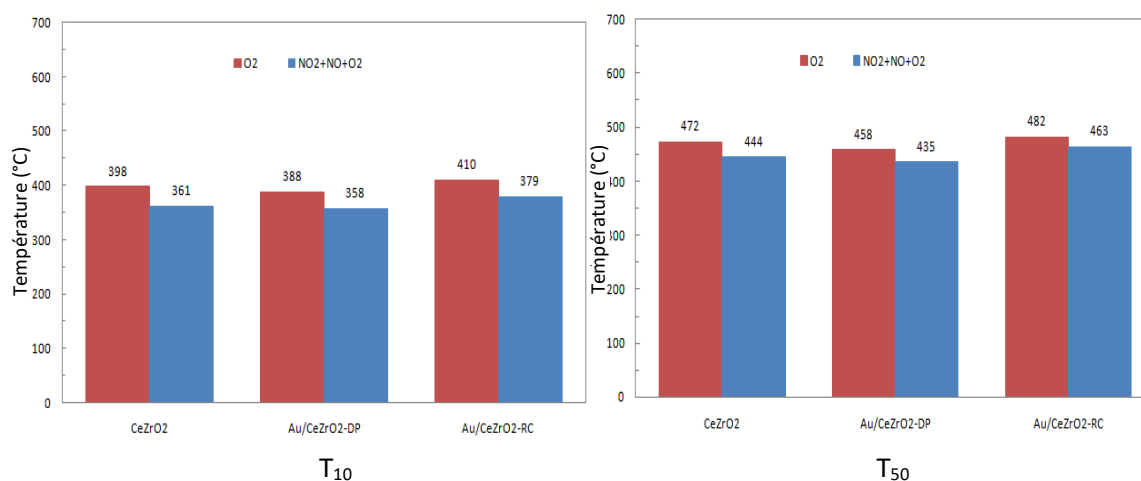


Fig V.31. Évaluation des T₁₀ et T₅₀ sur les catalyseurs sous différents mélanges oxydants.

Tableau V.14. Récapitulatif des résultats d'oxydation du NC sous les deux mélanges gazeux sur CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC.

Catalyseur	O ₂				NO ₂ +NO+O ₂			
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	T _{max} (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	S _{CO₂} ^m (%)	T _{max} (°C)
CeZrO ₂	398	472	92	480	361	444	99	455
Au/CeZrO ₂ -DP	388	458	100	462	358	435	100	442
Au/CeZrO ₂ -RC	410	482	99	481	379	463	99	486

D'après les résultats de T₁₀ et T₅₀ et de manière générale, il est évident que, sous O₂, la présence de support CeZrO₂ seul a un effet promoteur non seulement sur l'étape d'ignition de la réaction mais aussi sur l'oxydation globale du NC. En effet, la présence d'un catalyseur active la réaction d'oxydation du NC à plus basse température, en comparaison avec l'oxydation du NC en absence de catalyseur. La valeur T₅₀ est de **613°C** sans catalyseur au lieu de **472°C, 458 et 482 °C** sur **CeZrO₂, Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC**, respectivement.

Nous observons aussi que **l'ajout de l'or sur le support, affecte différemment sa performance catalytique**. La présence de l'or dans le catalyseur préparé par dépôt-précipitation Au/CeZrO₂-DP à un effet promoteur qui se traduit par un abaissement de la T₅₀ de l'ordre de 14°C comparé au support seul, mais au contraire, un effet négatif est observé sur le catalyseur préparé par réduction chimique Au/CeZrO₂-RC. D'autre part, les résultats de vitesse spécifique normalisée par g d'Au ont révélé que les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation et réduction chimique sont actifs pour l'oxydation du NC sous O₂ dès 300°C avec une performance légèrement plus importante sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP.

D'autre part, les résultats de sélectivité en CO₂ calculée à température à laquelle la vitesse d'oxydation est maximale, S_{CO₂}^m, confirment que la présence d'or dans les deux catalyseurs améliore la sélectivité en CO₂, ce qui témoigne de la performance de conversion de CO en CO₂ dans les conditions d'échappement. En effet, ces résultats sont en accord avec les performances de l'or dans l'oxydation du CO en CO₂ sur Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC en phase gazeuse (Partie A, **chapitre IV**) et sont en accord aussi avec celles reportées dans la littérature.

En ce qui concerne, les performances sous le mélange oxydant complexe NO_x+O₂, quel que soit le catalyseur, nous observons une amélioration des performances en comparaison avec leur

performance sous O_2 . En effet la T_{10} , diminue presque de la même façon sur tous les catalyseurs, cependant, nous remarquons que T_{50} diminue de façon beaucoup plus importante sur $CeZrO_2$ et $Au/CeZrO_2$ -DP. Aussi, pour le support $CeZrO_2$, nous observons une nette augmentation de sélectivité en CO_2 , $S_{CO_2}^m$, en présence des NO_x . Ce phénomène ne peut être observé sur les deux catalyseurs à base d'or puisque la sélectivité en CO_2 est déjà maximale sous O_2 seul.

Il est par contre important de noter, qu'actuellement les développements techniques des moteurs diesel visent à supprimer les émissions brutes de NO_x , ce qui nécessite donc un système catalytique performant en l'absence de NO_x , pour cela il est évident que la présence d'or dans $Au/CeZrO_2$ -DP est bénéfique par rapport au support seul $CeZrO_2$, non seulement pour abaisser la température d'oxydation, mais aussi pour obtenir une sélectivité en CO_2 proche de 100%, et ainsi assurer la conversion de CO en CO_2 à plus basse température.

Concernant l'impact de présence du sodium, globalement, le catalyseur **$Au/CeZrO_2$ -RC** s'est montré plus stable en présence du sodium avec meilleure performance obtenue du point de vue température et de sélectivité. Nous pouvons penser, que la présence du sodium affecte positivement la nature du contact NC/Catalyseur pour le catalyseur $Au/CeZrO_2$ -RC et négativement pour $Au/CeZrO_2$ -DP et $CeZrO_2$.

La présence du phosphore en revanche, montre un effet négatif sur la réactivité de tous nos catalyseurs. Cet impact négatif est en partie lié à la baisse de surface spécifique de tous les catalyseurs à base d'or après contamination au P et qui est plus prononcée pour le catalyseur $Au/CeZrO_2$ -DP. Par contre, sous le mélange complexe, le catalyseur préparé par réduction chimique, semble moins affecté par la présence de cet élément et devient le plus actif à basse température en comparaison avec $Au/CeZrO_2$ -DP et le support $CeZrO_2$.

Nous pouvons conclure que la différence dans la performance observée sur les deux catalyseurs à base d'or, ne peut pas être reliée à la différence dans le pourcentage réel de l'or dans les deux catalyseurs qui est supérieure pour $Au/CeZrO_2$ -DP, mais plutôt à la différence dans les propriétés de l'or, état d'oxydation, taille de particules et/ou le type d'interaction or-support dans chaque catalyseur.

Les résultats de caractérisation obtenus par DRX, XPS et MET sur les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC, ont révélé que les particules d'or sur Au/CeZrO₂-RC sont de plus petites tailles par rapport au catalyseur Au/CeZrO₂-DP, après le traitement hydrothermal.

Le catalyseur Au/CeZrO₂-RC est globalement plus homogène par rapport au catalyseur Au/CeZrO₂-DP, les particules sont mieux dispersées sur la surface du support CeZrO₂. Aussi la déconvolution des spectres XPS, a indiqué que les espèces Au⁰ et Au³⁺ sont présentes dans le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, **cependant l'or est uniquement sous sa forme métallique (Au⁰) à la surface du catalyseur Au/CeZrO₂-RC.** D'après ces résultats, nous pouvons penser que sur le catalyseur Au/CeZrO₂-DP, des particules d'or plus grosses et faiblement liées au support sont formées. Ces particules d'or sont facilement accessibles et donc plus favorables à l'oxydation du NC. Par contre, sur le catalyseur préparé par réduction chimique, les particules d'or sont de petite taille et fortement liées au support, probablement insérées dans les pores de support et seraient donc pas accessibles au réactif, affectent négativement sa performance catalytique.

A titre de comparaison, Álvarez-Docio et al. [24], ont rapporté que les plus grosses particules de Pt semblent favoriser l'oxydation des suies sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃. Aussi, Weiss et al. [25], ont étudié l'oxydation du NO sur des clusters de Pt, et ont confirmé que des gros clusters de Pt sont faiblement liées à l'oxygène, ce qui provoque une forte concentration des sites de vacances en oxygène et une désorption d'oxygène plus facile.

Globalement, de bons résultats de performance catalytique dans l'oxydation du NC ont été obtenus sur les catalyseurs à base d'or supporté sur CeO₂-ZrO₂, cependant, ces résultats sont moins bons par rapport à ceux reportés par d'autres groupes de recherche peut être reliée au faible rapport suie/catalyseur (1/5), donc une faible quantité du catalyseur, utilisé dans notre étude en comparaison avec celui généralement utilisé (1/10). Sawatmongkhon et al. [26], ont effectué des tests TPO sur catalyseurs Ag/Al₂O₃ en utilisant différents rapports massiques catalyseur/Suie pour étudier l'effet de nombre de points de contact sur l'oxydation catalytique. Le rapport massique dans les expériences suie/catalyseur était de 1/5, 1/10, 1/15, et 1/20. Une valeur suit/catalyseur au-dessous de 1/10 n'a généralement pas d'effet sur la vitesse d'oxydation des suies. Les auteurs ont même évoqué un effet négatif sur la performance catalytique pour un rapport au-dessus de 1/5.

Aussi le faible pourcentage d'or dans les catalyseurs Au/CeZrO₂-DP et Au/CeZrO₂-RC (1,6% et 1,2% respectivement) rend son effet sur le support moins visible. Malgré cette faible teneur en Au, une amélioration des performances de Au/CeZrO₂-DP est obtenue, non seulement concernant l'activité mais la sélectivité en CO₂ qui est un paramètre important dans l'oxydation des échappements diesel. Par contre au point de vue de stabilité réactionnelle, le catalyseur Au/CeZrO₂-RC est meilleure. Il garde aussi des performances en présence du phosphore à basse température. La présence de sodium quant à elle, a même un effet bénéfique sur ce catalyseur.

V.6. Références

- [1] Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, X. Bao, *Journal of Catalysis*, vol. 229, pp. 446–458, 2005.
- [2] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, *Separation and Purification Technology*., vol. 72, pp. 395– 400, 2010.
- [3] H. Falsig, B. Hvolbæk, I.S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 4835–4839, 2008.
- [4] Chung Sun Parka, Min Woo Lee , Jae Hwan Lee , Eun Jin Jeonga , Seong Ho Lee , Jin Woo Choung, Chang Hwan Kimc , Hyung ChulHamd , Kwan-Young Lee, *Molecular Catalysis*., vol. 474, p. 110416, 2019.
- [5] A. Serve1 , A. Boreave, B. Cartoixa , K. Pajot , P. Vernoux1, *Applied catalysis B*, vol. 242, pp. 140-149, 2019.
- [6] N.S. Portillo-Vélez, R. Zanella, *Chemical Engineering Journal*, vol. 385, p. 123848, 2020.
- [7] He JS, Yao P, Zhang HL, Jiao Y, Wang JL, Chen YQ. *Fuel*, vol. 286, p. 119359, 2021.
- [8] N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim, *Comptes Rendus Chimie*, vol.17, pp. 672–80, 2014.
- [9] Liu S, Wu XD, Lin Y, Li M, Weng D. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, pp. 407–15, 2014.
- [10] H. Zhang, S. Yuan, J. Wang, M. Gong, Y. Chen, *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 1066–1076, 2017.
- [11] Christensen JM, Grunwaldt J-D, Jensen AD, *Applied Catalysis B*, vol. 205, pp. 182188, 2017.
- [12] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, *Chemical Engineering Science*., vol. 173, pp. 560-569, 14 December 2017.
- [13] S.R. Kelemen, H. Freund, *Energy Fuels* 2., pp.111–118, 1988.
- [14] Y. Otake, R.G. Jenkins, *Carbon*., vol. 31,pp.109–121, 1993.

- [15] K. Villani, C.E.A. Kirschhock, D. Liang, G.V. Tendeloo, J.A. Martens, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3106–3109, 2006.
- [16] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, X. Gao, *Journal of Catalysis*, vol. 271, pp. 12–21, 2010.
- [17] Y. Wei, J. Liu, Zhen Zhao, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, *Applied Catalysis A: General.*, vol. 453, pp. 250–261, 2013.
- [18] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, S., *Applied Catalysis A*, vol. 314, pp 81–88, 2013.
- [19] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *Applied Catalysis A.*, vol. 360, pp. 81–88, 2009.
- [20] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today.*, vol. 136, pp. 3–10, 2008.
- [21] M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel Process. Technology*, vol. 157, pp. 116–126, 2017.
- [22] X. Wu, L.R. Radovic, *Carbon*, vol. 44, pp. 141–151, 2006.
- [23] X. Wu, L.R. Radovic, *Carbon.*, vol. 43, pp. 333–344, 2005.
- [24] Álvarez-Docio, R. Portela, J.J. Reinoso, F. Rubio-Marcos, J.F. Fernández *Catalysis Communications.*, p. 105999, 2020.
- [25] B.M. Weiss, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 113, pp. 13331–13340, 2009.
- [26] B. Sawatmongkhon, K. Theinnoi, T. Wongchang, C. Haoharn, C. Wongkhorsub, E. Sukjit, A. Tsolakis. *Applied Catalysis A*, vol. 574, pp. 33–40, 2019.

Conclusion générale

Conclusion générale

Aujourd'hui, le Biodiesel se présente comme l'une des solutions possibles de substitution au Diesel fossile. L'avantage de cette alternative est qu'elle ne nécessite pas de grandes modifications de la motorisation conventionnelle et qu'elle possède une empreinte carbone plus faible. Cependant, l'impact global de l'utilisation massive du Biodiesel sur l'environnement, et en particulier sur la qualité de l'air, et sur le vieillissement des moteurs et des systèmes de post traitement de l'échappement n'est à ce jour pas suffisamment déterminée.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse se sont orientés vers l'étude et la compréhension de la désactivation de la chaîne de dépollution, en étudiant l'impact d'une utilisation massive de Biodiesel sur les blocs catalytiques DOC et FAP de la ligne de dépollution. Une attention particulière est portée à l'oxydation de l'acétaldéhyde qui rentre dans la composition des échappements Biodiesels.

En adoptant une approche plutôt fondamentale, ce projet s'est porté sur l'étude d'une famille de catalyseurs à base d'or, supportées sur l'oxyde mixte de cérium et de zirconium en utilisant deux méthodes de synthèse distinctes (le dépôt-précipitation et la réduction chimique) afin de voir l'impact du mode de synthèse des particules d'or sur la réactivité des catalyseurs dans le traitement des échappements.

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques, la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure d'aire spécifique (BET), la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)...

Nous avons étudié séparément la réaction d'oxydation des gaz, premièrement sur le support CeZrO_2 seul puis en présence des catalyseurs d'or supporté sur CeZrO_2 , en absence de vapeur d'eau dans les mélanges réactionnels, sur les catalyseurs frais et après contamination au Sodium et au Phosphore. Ensuite nous avons étudié la réaction d'oxydation des suies sur le support ainsi que les deux catalyseurs d'or sous différents mélanges oxydants (O_2 , $\text{NO}+\text{O}_2$, $\text{NO}_2+\text{NO}+\text{O}_2$) en présence et en absence de vapeur d'eau et également en présence de catalyseurs frais et contaminés en Na et au P. Pour chaque réaction, nous avons tenté des

corrélations entre les résultats catalytiques et les propriétés structurales et texturales des catalyseurs.

Les résultats de caractérisation ont confirmé la formation de mésopores sur les trois catalyseurs synthétisés CeZrO_2 , $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ est globalement plus homogène par rapport au catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$, les particules sont mieux dispersées sur la surface du support CeZrO_2 . Aussi, la déconvolution des spectres XPS a indiqué que des espèces d'or métalliques et d'or ioniques sont présentes sur le catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$. Cependant l'or est uniquement sous sa forme métallique (Au^0) à la surface du catalyseur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$.

Les résultats des tests d'oxydation des gaz ont montré que la performance catalytique variait en fonction de la composition du mélange gazeux (MD ou MBD), de la présence de l'eau dans les gaz et de la méthode de synthèse des particules d'or (Dépôt-précipitation et Réduction chimique).

Les deux catalyseurs $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ et $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$ se sont montrés très performants dans l'oxydation des gaz Diesel et Biodiesel dans les températures de fonctionnement des échappements ($T < 400^\circ\text{C}$). La performance de l'or dans l'oxydation du CO à très faible température est rapidement perdue en présence d'un mélange de gaz. La conversion de NO est également sensible à la composition du mélange gazeux. Le phénomène de compétition des gaz vers les sites d'adsorption et les oxygènes de surface est mis en avant pour expliquer ce comportement. Les molécules C_3H_6 et CH_3CHO semblent moins sensibles, leurs réactions seuls ou dans les mélanges se fait de manière identique. La présence de l'eau dans le mélange réactionnel inhibe les réactions dans la majorité des cas. Des groupements hydroxydes très persistants se forment sur la surface du support entravant ainsi les réactions.

Une comparaison des performances catalytiques des deux catalyseurs d'or indique l'avantage de la synthèse par réduction chimique qui offre une plus grande stabilité réactionnelle très recherché dans le domaine de la catalyse. Le catalyseur synthétisé par dépôt-précipitation $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ présente une bonne performance en présence de l'acétaldéhyde et de l'eau. Dans ce cas, deux paramètres sont mis en avant pour expliquer ce résultat : la teneur en or et la présence d'espèce Au^{3+} d'un côté et les interactions entre l'acétaldéhyde et les groupement hydroxyde de l'autre. Malgré cet avantage de $\text{Au/CeZrO}_2\text{-DP}$ dans cette réaction, sa performance reste proche de celle obtenue sur $\text{Au/CeZrO}_2\text{-RC}$. Une synthèse de catalyseur par

la méthode de réduction chimique et à plus forte teneur en Au pour s'approcher des performances de Au/CeZrO₂-DP serait intéressante à tester.

La contamination aux éléments inorganiques Na et P baisse l'efficacité des catalyseurs. En présence du phosphore, l'empoisonnement est total. Les teneurs en Na et P testées dans ces travaux correspondent aux quantités retrouvées dans les pots d'échappement à 700000 km (Durée de vie des catalyseurs d'échappement). Il serait intéressant de tester des teneurs plus faibles en ces éléments pour essayer de détecter le début de la désactivation des catalyseurs. Dans ce même esprit, des tests sur l'effet de la coprésence de ces éléments serait également intéressante à étudier.

Concernant l'oxydation des suies, il est évident que sous O₂, la présence de support CeZrO₂ seul a un effet promoteur non seulement sur la température d'initiation de la réaction mais aussi sur l'oxydation globale du NC. La présence d'un catalyseur active la réaction d'oxydation du NC à plus basse température, en comparaison avec l'oxydation du NC en absence de catalyseur. Sur les deux catalyseurs Au, nous avons observé que le dépôt de l'or sur le support, affecte différemment sa performance catalytique. La présence de Au dans le catalyseur préparé par dépôt-précipitation Au/CeZrO₂-DP à un effet promoteur par rapport au support CeZrO₂ qui se traduit par un abaissement de la T₅₀ de l'ordre de 14°C. Au contraire, le catalyseur préparé par réduction chimique Au/CeZrO₂-RC retarde légèrement la réaction.

D'autre part, les résultats de sélectivité en CO₂, S_{CO₂}^m, confirment que la présence d'or dans les deux catalyseurs à base d'or améliore la sélectivité en CO₂ par rapport au support seul, ce qui assure une meilleure performance dans l'oxydation complète de NC.

En ce qui concerne les performances sous le mélange oxydant complexe NO_x+O₂, nous observons une amélioration en comparaison avec l'oxygène et ce quel que soit le catalyseur. Actuellement, le développement des techniques des moteurs diesel vise à supprimer les émissions brutes de NO_x, ce qui nécessite que le système catalytique soit plus performant sous d'oxygène. De ce point de vu, le catalyseur Au/CeZrO₂-DP est bénéfique.

Concernant l'impact de la présence du sodium, le catalyseur **Au/CeZrO₂-RC** s'est montré plus stable en présence du sodium, avec une meilleure performance du point de vue température et de sélectivité. Au contraire, la présence du phosphore a montré un effet négatif sur la réactivité de tous nos catalyseurs. Cependant, sous le mélange complexe, le catalyseur préparé par réduction chimique, semble moins affecté par la présence du phosphore et devient le plus actif à basse température en comparaison avec Au/CeZrO₂-DP et le support CeZrO₂.

Aussi, l'impact négatif du phosphore sur l'or est également lié à la baisse de la surface spécifique observée qui est plus prononcée sur Au/CeZrO₂-DP.

A l'issue de ces tests, il semble que les grosses particules d'or avec une faible interaction avec le support, obtenues sur Au/CeZrO₂-DP, sont facilement accessibles et donc favorables à l'oxydation du NC. Au contraire sur Au/CeZrO₂-RC, les particules d'or sont de petite taille, fortement liées au support et non accessibles au réactif, ce qui affecte négativement sa performance catalytique.