



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Catalyse et Chimie Verte*

Par :

Mme BENAÏSSA Sihem

Sur le thème

Synthèse de Matériaux Nanostructurés à Base d'Argent Application à la réduction catalytique sélective de monoxyde d'azote par le propène

Soutenue publiquement le 27 Avril 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M^r ZIANI-CHERIF Chewki

M^{me} CHERIF-AOUALI Leïla

M^r SIFFERT Stéphane

M^r CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim

M^r BENGUEDDACH Abdelkader

M^{me} LAFJAH Mama

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

Maître de Conférences A

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Université de Dunkerque

Université de Tlemcen

Université d'Oran 1

Université d'Oran 1

Président

Directrice de thèse

Co-Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examinatrice

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

DEDICACES

*A mes très chers parents et grands-parents,
Aucun mot ne saurait vous exprimer mon profond
attachement et ma reconnaissance.*

*Votre soutien et votre encouragement m'ont
toujours donné de la force pour persévérer et pour
prosperer dans la vie.*

*A mon mari Mohammed et ma petite Lina
Yasmine*

*Cher mari, j'aimerais bien que tu trouves dans ce
travail l'expression de mes sentiments de
reconnaissance les plus sincères car grâce à ton
aide, à la noblesse de tes pensées et à ta patience
avec moi que ce travail a pu voir le jour.*

*C'est à toi ma petite Lina que maman dédie ce
travail pour te dire que tu resteras pour toujours
le rayon du soleil qui égaye ma vie.*

*Chaque ligne de cette thèse, chaque mot et chaque
lettre vous exprime la gratitude de mon respect,
l'estime et le merci d'être ma famille.*

« Vous voyez les choses et vous dites : pourquoi ? Moi, je rêve
de choses qui n'ont jamais existé et je dis : pourquoi pas ? »

George Bernard Show

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un accord programme PHC Maghreb entre le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et l'Unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV), de l'Université du Littoral-Côte d'Opale (France).

Je voudrais tout d'abord remercier vivement le Professeur, **Redouane Bachir** Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Mes sincères remerciements s'adressent à Mme **Leïla Chérif-Aouali** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de superviser ce travail en m'acceptant comme l'une de ses doctorantes, et qui n'a pas hésité à engager toute son expérience, ses compétences, mais aussi ses qualités humaines et son enthousiasme, ainsi que son suivi attentif et régulier de l'évolution de ce travail. J'ai profondément apprécié la recherche scientifique sous sa direction.

Je remercie également Monsieur **Stéphane Siffert** Professeur de l'Université du Littoral-Côte d'Opale pour avoir codirigé ce travail de thèse, pour tout ce qu'il m'a appris durant mon séjour au laboratoire, pour sa présence et son soutien, pour sa bonne humeur et ses conseils.

Je remercie Vivement Monsieur **Chewki Ziani-Chérif** Professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse.

Je remercie Vivement Monsieur **Abdelkader Bengueddach** Professeur à l'université d'Oran, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **Abderrahim Choukchou-Braham**, Professeur à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie vivement Madame **Mama Lafjah**, Maître de Conférences A à l'Université de d'Oran qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Abdelkader Bengueddach**, Professeur à l'université d'Oran pour les caractérisations DRX et BET de mes matériaux au sein de son laboratoire. Son aide est grandement appréciée.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) ainsi que tous les membres de l'Unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV).

Je ne pourrai oublier de remercier finalement ma chère amie Madame **Berrahou Ghezlène** pour sa présence et son aide, pendant la réalisation de ce travail, merci Ghezlène.

«Le succès n'est pas la clé du bonheur. Le bonheur est la clé du succès. Si vous aimez ce que vous faites, vous réussirez»

Albert Schweitzer.

CHAPITRE I

Rappel bibliographique

I.	Rappel bibliographique	4
I.1.	La pollution atmosphérique	4
I.1.1.	Sources d'émission des polluants atmosphériques (COV et NO _x).....	5
I.1.1.1.	<i>La pollution automobile diesel</i>	7
I.1.1.2.	<i>Emission des sources fixes</i>	10
I.1.2.	Effet sur la santé et sur l'environnement	12
I.1.2.1.	<i>Effet sur la santé</i>	12
I.1.2.2.	<i>Effet sur l'environnement</i>	14
I.1.3.	Normes appliquées aux émissions atmosphériques.....	17
I.1.3.1.	<i>Normes européennes</i>	17
I.1.3.2.	<i>Surveillance de l'environnement en Algérie</i>	18
I.2.	Les oxydes d'azote	22
I.2.1.	Les différents composés azotés et leurs toxicités	22
I.2.2.	Le cycle de l'azote dans la nature	24
I.2.3.	Mécanisme de formation des NO _x	25
I.3.	Le traitement des NO_x	25
I.3.1.	Les techniques primaires.....	26
I.3.2.	Les techniques secondaires.....	27
I.4.	Techniques de réduction des émissions de COV	29
I.4.1.	Oxydation.....	31
I.4.1.1	<i>Oxydation thermique des COV</i>	31
I.4.1.2	<i>Oxydation catalytique des COV</i>	31
I.5.	Réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures	34
I.6.	Les catalyseurs à base d'argent	38
I.6.1.	L'argent en catalyse.....	38
I.6.2.	Les paramètres influençant l'activité catalytique des matériaux à base d'argent	40
I.7.	Conclusion	42
	Références bibliographiques	43

CHAPITRE II

Préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde mésoporeux et Techniques expérimentales

II.1. Synthèse des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux	51
II.1.1. Produits utilisées	51
II.1.2. Synthèse de la SBA-15	51
II.1.3. Synthèse des oxydes mésoporeux CeO ₂ et Co ₃ O ₄	52
II.1.4. Préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde mésoporeux	52
II.1.4.1. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde par Imprégnation à humidité naissante (WI)	52
II.1.4.2. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde par déposition –précipitation à l'urée (DPU)	53
II.1.4.3. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC)	53
II.2. Techniques de caractérisation	54
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	54
II.2.1.1 Principe	54
II.2.1.2. Appareillage et modes opératoires	55
II.2.2. L'adsorption d'azote (BET)	56
II.2.2.1. Détermination de la surface spécifique	58
II.2.2.2. Détermination du volume poreux	59
II.2.2.3. Appareillage et modes opératoires	59
II.2.3. Réduction en Température Programmée (RTP)	60
II.2.3.1. Principe de la RTP	60
II.2.3.2. Appareillage et modes opératoires	61
II.2.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	61
II.2.4.1. Réflexion diffuse	61
II.2.4.2. Appareillage et modes opératoires	62
II.2.4.3. La résonance du plasmon de surface	62
II.2.4.4. Déconvolution	63
II.3. Tests catalytiques	64

II.3.1. Tests d'oxydation totale du propène	64
II.3.1.1. Description du montage expérimental et mode de fonctionnement	64
II.3.1.2. Conditions opératoires et traitement des résultats	67
II.3.2. Tests d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément.....	69
II.3.2.1. Le montage et les conditions expérimentales du test catalytique d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément	69
II.4. Conclusion	71
Références bibliographiques	72

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux

III.1. Rappel bibliographique sur les matériaux mésoporeux	74
III.1.1. Introduction.....	74
III.1.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15	74
<i>III.1.2.1. Mécanisme de formation du matériau SBA-15</i>	75
III.1.3. Mésophases non siliciques	76
<i>III.1.3.1. Stratégie de synthèse par soft template</i>	76
<i>III.1.3.2. Stratégie de synthèse par hard template (nanocasting)</i>	78
III.2. Caractérisation des oxydes mésoporeux	83
III.2.1. Diffraction des rayons X.....	83
III.2.2. Etude par adsorption d'azote.....	85
III.2.3. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)	86
III.2.4. Caractérisation par UV- visible.....	87
III.3. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde mésoporeux	88
III.3.1. Catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de cérium (Ag/CeO ₂)	89
<i>III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	89
<i>III.3.1.2. Etude par adsorption d'azote</i>	90
<i>III.3.1.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)</i>	92
<i>III.3.1.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)</i>	94
III.3.2. Catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de cobalt (Ag/Co ₃ O ₄)	98
<i>III.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	98
<i>III.3.2.2. Etude par adsorption d'azote</i>	100
<i>III.3.2.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)</i>	102
<i>III.3.2.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)</i>	103
III.5. Conclusion	107
Références bibliographiques	109

CHAPITRE IV

Applications catalytiques :

Oxydation du propène α Réduction des NO_x par le propène.

IV.1. Introduction	116
IV.2. Oxydation du propène et Réduction des NO_x en présence du propène sur les catalyseurs Ag/CeO₂	116
IV.2.1. Stabilité du catalyseur 4% Ag/CeO ₂ (IRC):	126
IV.3. Oxydation du propène et réduction des NO_x en présence du propène sur les catalyseurs Ag/ Co₃O₄	127
IV.3.1. Stabilité des catalyseurs 4% Ag/ Co ₃ O ₄ (IRC)	135
IV.4. Conclusion	136
Références bibliographiques	138
Conclusion générale	140

Abbréviations

COV : composés organiques volatils

NOx : les oxydes d'azote

WI : wetness imprégnation

DPU : déposition précipitation à l'urée

IRC : imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur

TEOS : Tetraethylorthosilicate

OMS: l'organisation mondiale de la santé

ACS : la société américaine du cancer

MATET : le ministère de l'aménagement du territoire de l'environnement et du tourisme

Introduction générale

Les oxydes de l'azote (NO_x) forment une classe de polluants atmosphériques très importante car ils contribuent à la formation des pluies acides, du smog photochimique et à la disparition de la couche supérieure d'ozone et sont nocifs pour la santé (altération de la fonction respiratoire, cancer...) [1]. Les NO_x proviennent surtout des véhicules et des installations de combustion et comme la demande énergétique mondiale ainsi que la quantité de véhicule en circulation dans le monde ne cessent de croître, les nombreuses techniques développées pour limiter la formation des NO_x devront être constamment améliorées.

La réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures, technique en développement pour réduire les émissions des NO_x, permet non seulement l'élimination des NO_x dans les gaz d'échappement automobiles mais également la combustion complète des hydrocarbures non consommés dans la chambre de combustion. Les catalyseurs à base de nanoparticules d'argent se sont avérés prometteurs dans cette réaction. [2]. L'obtention de nanoparticules d'argent dépend du mode de préparation et du choix du support [3]. Dans cette optique, la première partie de la thèse concerne la préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur différents oxydes mésoporeux via trois stratégies de synthèse. Le principal avantage des oxydes mésoporeux par rapport aux oxydes massiques est leur grande surface spécifique qui conduit à une dispersion accrue des sites actifs.

Le premier objectif de cette partie concerne la synthèse de l'oxyde de cérium et l'oxyde de cobalt par la méthode « hard template » en utilisant comme agent structurant la silice mésoporeuse SBA-15. L'oxyde de cérium est sélectionné pour sa capacité à améliorer le transfert de l'oxygène vers la phase active et à induire de fortes interactions métal/support permettant de stabiliser la phase active. Ces propriétés sont bien connues dans le cas des réactions d'oxydation en phase gaz et sont déjà mises à profit industriellement dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz d'échappement automobile. Des travaux réalisés au sein de notre équipe ont montré que la cérine mésoporeuse est un support potentiel pour les catalyseurs à base d'or pour l'oxydation totale d'un COV modèle, le toluène, et que l'oxyde de cobalt mésoporeux est un catalyseur potentiel pour cette même réaction [4, 5] ce qui explique le choix de ces oxydes. Notons que l'utilisation des oxydes mésoporeux permet d'allier d'une part les propriétés spécifiques de chacun des oxydes et d'autre part les avantages d'une mésostructure.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième objectif de ce premier volet est d'étudier l'influence de la méthode de préparation et la teneur en Ag sur l'état final des catalyseurs Ag/ oxyde mésoporeux.

Le deuxième volet de cette étude concerne les applications catalytiques des matériaux nanostructurés, ce volet étant divisé en deux parties:

La première partie concerne l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le propène, sur les catalyseurs Ag/oxydes mésoporeux. Nous avons étudié l'influence des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs, sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs préparés.

La deuxième partie de ce deuxième volet concerne l'application des catalyseurs Ag/oxydes mésoporeux dans la réduction des NOx par le propène. **Notons que j'ai participé activement au montage du test catalytique ce qui m'a permis de mieux comprendre les réactions étudiées au cours de cette thèse.**

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les COV et les NOx, leurs sources d'émissions, leurs impacts sur la santé et sur l'environnement ainsi que les techniques de traitement de ces polluants. Dans ce chapitre un rappel bibliographique sur les catalyseurs à base d'argent est également abordé.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que le montage utilisé pour les tests catalytiques.

Le troisième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux. **Il est à noter que dans cette partie nous n'avons pas reporté la caractérisation approfondie par RPE de nos matériaux que nous avons effectuée car un papier concernant les résultats issus de cette partie sera soumis très prochainement pour publication.**

Le chapitre IV concerne les applications catalytiques des matériaux Ag/oxyde mésoporeux dans les réactions d'oxydation du propène et dans la réduction des NOx en utilisant le propène comme agent réducteur.

Références

- [1] : K. BOUSSOUARA. Etude des émissions polluantes et des moyens de dépollution dans les moteurs à combustion interne, thèse de doctorat, Université de Constantine, (2010).
- [2] : F.C. MEUNIER. Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO by Propene over Alumina and Silver–Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, **25** (1999) 493-505.
- [3] : C.GUIMARÃES. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO₂ catalyst for PROX-CO reaction, *s.l: Fuel*, **97** (2012) 245-252.
- [4] : Z. BAILICHE. Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [5] : H. AZZI. Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2014).

CHAPITRE I :

Rappel bibliographique

I. Rappel bibliographique

I.1. La pollution atmosphérique:

L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie conduit à une formation importante de gaz nuisibles à l'environnement tels que les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO₂ et SO₃), les composés organiques volatils (COV)... Le problème actuel majeur résultant de l'émission de ces gaz toxiques dans l'atmosphère est la dégradation continue de la qualité de l'air qui constitue le premier des éléments nécessaires à la vie, chaque jour, environ 15000 litres d'air transitent par nos voies respiratoires, cela représente entre 12 et 18 kg d'air [1], et pour mieux connaître et maîtriser la pollution de l'air, il est nécessaire de savoir quelles sont les sources de pollution, de les identifier et les quantifier. Cette connaissance permet ensuite de prendre des mesures de réduction des émissions à la source.

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes : les polluants primaires et les polluants secondaires[2].

Les polluants primaires sont directement issus des sources de pollution (trafic routier, industries, chauffage, agriculture...), il s'agit par exemple : des oxydes de carbone, des oxydes de soufre, des oxydes d'azote, des hydrocarbures légers, des composés organiques volatils (COV), des particules, des métaux (plomb, mercure, cadmium...).

Quant aux polluants secondaires ils ne sont pas directement rejetés dans l'atmosphère mais proviennent de réactions chimiques de gaz entre eux. C'est le cas notamment : des particules secondaires, de l'ozone, du dioxyde d'azote...et.

I.1.1. Sources d'émission des polluants atmosphériques (COV et NOx):

Les polluants atmosphériques peuvent être d'origine naturelle (émissions volcaniques, plantes produisant des pollens, foudre...), mais également dues aux activités humaines (transports, industrie de chauffage des bâtiments, agriculture avec l'utilisation d'engrais azotés, des pesticides et les émissions animales et incinération des déchets).

La figure ci-dessous présente les émissions de COVMN¹ et des NOx (en kt) en France de 1988 à 2015, recensé par CITEPA² (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), ces mesures sont selon les formats SECTEN³ ou CEE-NU⁴. Pour les oxydes d'azote, le transport routier est le premier secteur émetteur puisqu'il représente en 2013, 54 % des émissions de la France métropolitaine, malgré la baisse observée depuis 1993 dans le secteur du transport routier (grâce aux véhicules à pots catalytiques et à l'entrée en vigueur des normes EURO), viennent ensuite par ordre d'importance l'industrie manufacturière (14%), le secteur résidentiel/tertiaire (10%) et l'agriculture/sylviculture (9%). En ce qui concerne les émissions des COVMN, trois principaux secteurs sont responsables : Le secteur résidentiel/tertiaire (40%): en raison de l'utilisation de solvants à usage domestique (peintures, colles, etc...), l'industrie manufacturière (33%) essentiellement du fait de l'utilisation de peintures, le transport routier (14%).

Il faut noter que les sources naturelles ne représentent qu'une faible partie des NOx formés [3] alors que les activités anthropogènes sont les sources principales des émissions. Pour les COV, même si les émissions provenant des activités humaines ne sont pas majoritaires au niveau planétaire, elles sont beaucoup plus ponctuelles et peuvent donc devenir très largement prépondérantes localement (en particulier dans les régions fortement industrialisées).

¹ Composés Organiques Non Méthaniques

² Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution atmosphérique

³ SECTeurs économiques et ENergie

⁴ Convention de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

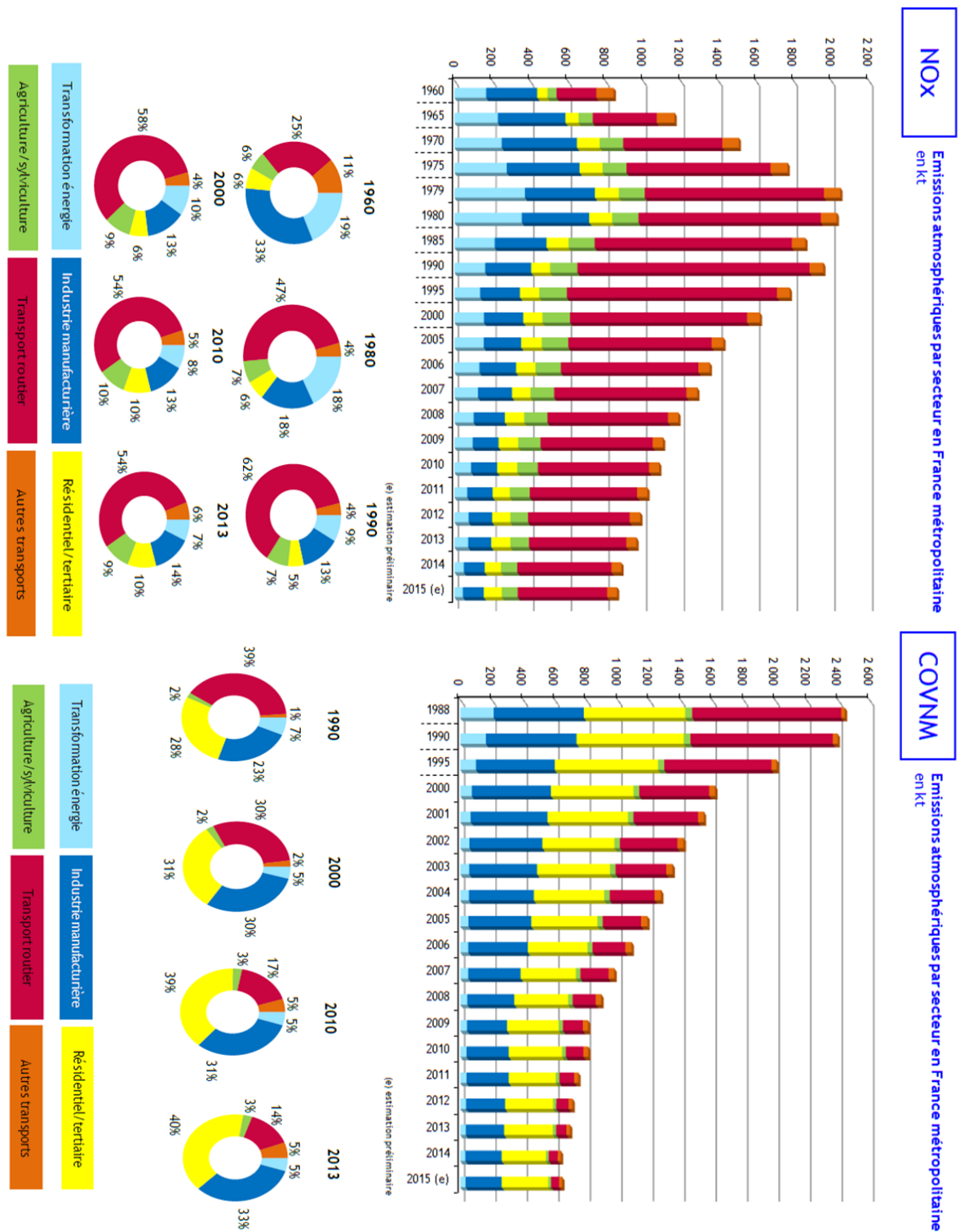


Figure I.1. Évolution temporelle et sectorielle des émissions des COV et des NOx (en kt) en France de 1988 à 2015 [4].

I.1.1.1. La pollution automobile diesel:

Les transports routiers interviennent pour une grande part dans l'émission de certains de polluants. Le nombre toujours plus important de véhicules dans le monde ne fera qu'aggraver ce problème. D'après les prévisions pour 2020, il aura doublé et atteindra 1,2 milliard de véhicules à cause de la forte demande en moyens de transport individuels et partout dans le monde, quel que soit le niveau de richesse [5].

Dans le domaine de la motorisation pour véhicules légers, les moteurs Diesel connaissent depuis quelques années un véritable essor en raison de leurs avantages économiques et environnementaux liés à la faible consommation de carburant, au faible coût de maintenance, et à la faible émission de gaz à effet de serre, en particulier le dioxyde de carbone (CO₂). Cependant les moteurs Diesel présentent des limites majeures due à la combustion partiellement incomplète du carburant Diesel dans la chambre de combustion ce qui entraîne la formation de différents polluants : le monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO et NO₂) regroupés sous l'appellation NO_x, des hydrocarbures imbrulés (HC) dont les composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des particules et des composés métalliques. Il est possible de trouver également des composés soufrés dans le cas d'une utilisation de gazole non désulfuré [6].

Dans les cylindres du moteur Diesel s'opère la combustion du carburant, qui consiste en l'oxydation vive de celui-ci par le dioxygène présent dans l'air. Les produits de cette réaction se résumeraient au dioxyde de carbone et à l'eau si le carburant ne contenait que des hydrocarbures et si la combustion était complète et non accompagnée de réactions secondaires [7], mais en réalité, il est difficile de maintenir la stœchiométrie du mélange air/carburant à cause d'imperfection de la mécanique du moteur et des changements rapides de régime moteur provoqués par le « comportement du conducteur » qui rendent difficile un dosage parfait du carburant et de l'air admis dans les cylindres. Cela entraînera des recombinaisons chimiques diverses comme la formation des oxydes d'azotes (NO_x) et des particules de carbones ou suies[8].

I.1.1.1.1. Déroulement de combustion dans le moteur diesel :

Un moteur Diesel est un moteur à pistons qui fonctionne suivant le principe de l'auto-inflammation. La pression et la température au cœur d'un tel moteur atteignent des niveaux si élevés que le carburant s'enflamme spontanément (l'allumage se fait par compression), ce

concept diffère donc des moteurs à essence où l'inflammation du mélange combustible est déclenchée par l'étincelle des bougies.

On distingue deux types de moteurs : deux temps (le cycle complet s'étend sur un tour de vilebrequin) et les moteurs dont la période correspond à quatre temps (deux tours de vilebrequin), le fonctionnement de ce dernier se décompose en quatre étapes élémentaires plus connues sous le nom de temps moteur. La succession de ces temps est équivalente au cycle moteur, c'est-à-dire à la période de fonctionnement du moteur [9].

Temps d'admission :

Le piston se déplace vers le bas, la soupape d'admission est ouverte puis le cylindre aspire uniquement de l'air.

Temps de compression :

Le piston se déplace vers le haut, tandis que les deux soupapes sont fermées, l'air est à présent comprimé, puis le gazole est injecté dans l'air chaud, au moyen d'un injecteur situé entre les soupapes. A cause de la chaleur de l'air comprimé, le carburant pulvérisé en fines gouttelettes s'enflamme.

Temps de travail :

Sous l'effet de l'augmentation de pression, le piston est repoussé vers le bas et l'énergie est transmise au vilebrequin. Pendant cette phase, les deux soupapes sont fermées.

Temps d'échappement :

Le piston remonte pendant que la soupape d'échappement est ouverte. Au cours de cette phase, le mélange brûlé est refoulé vers l'extérieur (soupape d'échappement ouverte) [9].

1.1.1.2. Formation des polluants :

Les oxydes d'azote:

Au sein de la chambre de combustion, l'oxygène et l'azote, portés à plus de 2000°C, réagissent ensemble pour former du monoxyde d'azote (NO), le mécanisme de cette réaction est décrit par Zeldovich [10] (voir le paragraphe I.2.1.3).

Les composés organiques volatils :

Les COV rassemblent sous le même nom une grande quantité de molécules de familles différentes, les composés aromatiques, les alcènes et les composés carbonylés sont les principaux COV émis par un moteur Diesel. Le cis-2-butène et le 1-pentène sont les alcènes émis en plus grande quantité par les véhicules [11] et dans la famille des aromatiques: les 2-, 3- et 4- éthyltoluène et les m-, p-xylènes. Pour les composés carbonylés treize produits ont été

mis en évidence dans les gaz d'échappements notant que les aldéhydes proviennent de la combustion incomplète des hydrocarbures [12] et sont présents dans les gaz d'échappement Diesel en plus grande quantité que les cétones [13]. Caplain et al. [11] lors d'une étude sur différents véhicules Diesel euros 1, 2 et 3 alimentés par du gazole commercial, ont montré que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les cétones représentent plus de 73% des émissions totales de carbonyles. Sawant et al. [14] ont étudié les émissions des carbonyles émis par la combustion de gazole conventionnelle dans différents groupes électrogènes. Ils ont observé que le formaldéhyde représente environ 50% des émissions totales de carbonyles.

Le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les particules Diesel:

Le moteur Diesel fonctionne en mélange pauvre, c'est à dire avec un excès d'air. Le milieu est globalement oxydant. Mais il ne faut pas oublier que la combustion, dans un moteur Diesel, peut s'effectuer dans un milieu hétérogène. En effet, il est possible de trouver, dans la chambre de combustion, des zones riches en carburant (au cœur du jet de carburant) et des zones plus pauvres lorsque l'on s'éloigne de celui-ci. Ce phénomène tend à diminuer avec l'optimisation des moteurs et des systèmes d'injections, mais il reste existant. Cette hétérogénéité influe beaucoup sur la formation des polluants, notamment sur la formation des particules. Dans les zones où la quantité de carburant est plus importante que la quantité d'air par rapport à la stœchiométrie et à faible température, les réactions d'oxydation des HC ne sont pas complètes ce qui conduit aux émissions de CO, HC et H₂ [6].

1.1.1.1.3. Composition générale d'un gaz d'échappement :

La composition et la concentration des polluants à l'échappement dépendent de multiples paramètres: l'architecture du moteur, la combustion, la qualité et la composition du mélange (Richesse, homogénéité, carburant).

Le Tableau I.1 présente la composition des gaz d'échappement Diesel, sans système de post-traitement.

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

Tableau I.1: Composition des gaz d'échappement Diesel [15]

	Emissions Diesel	
Composés non nocifs	N₂	70-75 % vol
	O₂	5-15 % vol
	CO₂	2-10 % vol
	H₂O	2-10 % vol
Composés nocifs réglementés	CO	100-1000 ppm
	HC	50-500 ppm
	NO_x	30-600 ppm
	Particules	20-200 mg/m ³
	SO₂	Proportionnel à la teneur en soufre du carburant
Composés nocifs non réglementés	Benzène	6 mg/mile
	Toluène	2 mg/mile
	NH₃	2 mg/mile
	Cyanure	1 mg/mile
	HAP	0,3 mg/mile
	COV	-

I.1.1.2. Emission des sources fixes :

Les sources fixes correspondent aux installations de combustion individuelles, collectives ou industrielles (fournissant chauffage et énergie), les installations d'incinération des déchets (notamment ménagers) et les installations industrielles et artisanales: métallurgie, sidérurgie, raffineries, pétrochimie, cimenteries, chimie, etc. Les parts respectives de ces sources varient en fonction de la nature des agglomérations, de l'organisation urbaine et de leur degré d'industrialisation.

Les principaux polluants des sources fixes dérivent de l'oxydation du carbone organique présent dans les combustibles, d'impuretés (soufre) et de l'azote de l'air. Ce sont donc les oxydes de carbone (dioxyde-CO₂ et monoxyde-CO), le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x) et les particules en suspension dans l'air (poussières atmosphériques) associées

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

aux notions de «suies» ou de «cendres volantes». Il faut y ajouter des polluants comme l'acide chlorhydrique (HCl), des métaux (le plus souvent associés aux particules), des composés organiques volatils (COV) ou persistants (COP) tels que les dioxines.

La variété des polluants est grande pour les sources fixes industrielles: dérivés fluorés pour la métallurgie de l'aluminium, particules pour la sidérurgie, l'incinération, la cimenterie, les carrières ou le bâtiment, SO₂, hydrocarbures (HC) et COV pour l'industrie pétrolière, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pour la métallurgie, méthane (CH₄) et COV pour les décharges, ammoniac (NH₃) et protoxyde d'azote (N₂O) pour l'agriculture, chlorofluorocarbures (CFC) pour l'industrie frigorifique et des mousses, etc.

Tableau I.2. Inventaire succinct des COV rencontrés dans divers secteurs industriels.

Secteurs d'activités	Composés organiques volatils rencontrés
Imprimerie	Toluène
Impression sur emballage	Esters (acétate d'éthyle), cétones (acétone, méthyléthylcétone), alcools (méthanol, éthanol)
Traitement de surface Dégraissage Peinture	Composés chlorés (dichlorométhane) Aromatiques, alcools, aliphatiques
Fabrication peinture, colles	Aromatiques, esters, glycols Composé chlorés
Textiles Nettoyage Enduction Impression	Parachloréthylène Aliphatiques, aromatiques Cétones, alcools, aromatiques
Chimie, pharmacie Formulation	Composés chlorés, cétones, alcools Mélanges complexes
Agroalimentaire	Composés chlorés, alcools, esters

I.1.2. Effet sur la santé et sur l'environnement :

I.1.2.1. Effet sur la santé :

Différents groupes d'individus sont touchés différemment par la pollution de l'air. Des effets plus graves sur la santé sont observés chez les personnes déjà malades. En outre, les populations plus vulnérables comme les enfants, les personnes âgées et les ménages à faible revenu ayant un accès limité aux soins de santé sont plus sensibles aux effets préjudiciables de l'exposition à la pollution de l'air.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié plusieurs rapports sur la situation sanitaire dans le monde [16], cette organisation a constaté que la pollution atmosphérique peut avoir divers effets à court et à long terme sur la santé, des maladies respiratoire et cardio-vasculaire. L'asthme est la principale affection aggravée ou déclenchée par la pollution de l'air en nombre de cas. 10 et 35 % des causes d'asthme traité annuellement lui sont attribués. La contamination de l'air est responsable également de 134 000 nouveaux cas de bronchite chronique par an, soit 10% des patients souffrant de cette affection. Parmi les maladies cardiaques, elle est un facteur de risques d'infarctus du myocarde, d'accidents vasculaires cérébraux(AVC) et d'angine de poitrine.

a) *Le diesel responsable de cancers du poumon :*

Les liens entre pollution et cancer sont difficiles à mettre en évidence, mais l'ampleur des résultats présentés par A.J. COHEN [17] à Eurocancer (le promoteur des congrès cancérologiques généralistes en France et en Europe) confirme les relations entre le cancer du poumon et la pollution de l'air (5 % des cancers du poumon seraient dus à la pollution automobile).

Bien que les Américains soient réticents au diesel, mais des études ont été menées pendant 14 à 16 ans de 8111 individus dans six grandes villes américaines avait pu souligner les effets délétères des particules d'un diamètre inférieur à 10 micromètres [18]. Les habitants de la ville la plus polluée présentaient 26 % de risque supplémentaire de mourir jeunes et une augmentation du risque de cancer du poumon de 37 % par rapport à ceux de la ville la moins polluée. De telles estimations ont été confirmées plus tard par une étude de la société américaine du cancer (ACS) [19].

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

Tableau I.3. : Effets des principaux polluants sur la santé [20]

Les polluants	Leurs effets sur la sante
Dioxyde de soufre (SO ₂)	<ul style="list-style-type: none">• Il provoque une altération de la fonction pulmonaire chez les enfants et une exacerbation des symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire...).
Oxyde d'azote (NO, NO ₂)	<ul style="list-style-type: none">• pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, entraînant une hyperréactivité bronchique chez les patients asthmatiques et un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant.
Particules en suspension (PM ₁₀)	<ul style="list-style-type: none">• Les plus grosses particules sont retenues par les voies respiratoires supérieures. Elles sont donc moins nocives pour la santé que les particules plus fines (<10 µm de diamètre) qui pénètrent plus profondément dans l'organisme ; elles irritent alors les voies respiratoires inférieures et altèrent la fonction respiratoire dans l'ensemble.
Monoxyde de carbone (CO)	<ul style="list-style-type: none">• il se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang conduisant à un manque d'oxygénation du système nerveux, du cœur et des vaisseaux sanguins. Le système nerveux central et les organes sensoriels sont les premiers affectés, provoquant des céphalées, vertiges, asthénies ou troubles sensoriels.
Composés organiques volatils (COV) dont benzène	<ul style="list-style-type: none">• Ces molécules ont des effets très divers selon leur famille. De la simple gêne olfactive (odeurs), certains provoquent une irritation (aldéhydes), une diminution de la capacité respiratoire. D'autres, comme le benzène, provoquent des effets mutagènes et cancérigènes.
Métaux (Pb, As, Ni, Hg, Cd...)	<ul style="list-style-type: none">• Ces différents éléments s'accumulent dans l'organisme, ce qui entraîne un risque de toxicité à long terme impliquant d'éventuelles propriétés cancérigènes.
Ozone (O ₃)	<ul style="list-style-type: none">• Ce gaz, très oxydant, pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Il provoque de la toux et une altération pulmonaire, surtout chez les enfants et les asthmatiques, ainsi que des irritations oculaires et irritation des muqueuses (gorge, nez, yeux).

I.1.2.2. Effet sur l'environnement :

Les gaz produits par les véhicules, les fumées des usines, la combustion fossile et l'évaporation des solvants et la libération d'hydrocarbures sont les principales sources de la pollution de l'air qui sont à l'origine de dérèglements naturels, sociologiques, voire politiques (déplacements de population, par exemple). On ne peut, alors, parler de pollution de l'air sans évoquer le phénomène de l'Effet de Serre, ou les pluies acides.

a) *Les pluies acides :*

Pluies acides, forme de pollution atmosphérique faisant actuellement l'objet d'une grande controverse en raison des importants dommages dont elle serait responsable sur l'environnement.

Les pluies acides se forment lorsque les oxydes de soufre et d'azote s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique qui sont ensuite transportés très loin de leur source avant d'être précipités par la pluie sous forme de pluies acides [21].

Les pluies acides participent au dépérissement des forêts, elles modifient la composition chimique de certains sols en les acidifiant. Ces effets se traduisent par une perte d'éléments minéraux nutritifs pour les arbres et la végétation. Lorsque les précipitations lavent l'atmosphère de ses polluants, pratiquement tout l'ensemble des différents matériaux ou monuments est susceptible d'être dégradé.

b) *Augmentation de la concentration des gaz à effet de serre :*

✓ Qu'est-ce que l'effet de serre ?

L'effet de serre est un phénomène naturel qui règle la température moyenne de l'air à la surface de la Terre, elle est d'environ + 15°C. Sans ce thermostat naturel, la température moyenne serait inférieure d'environ 33°C et se situerait autour de - 18°C !!! . Les gaz à effet de serre (GES) sont des composants gazeux qui absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et contribuant à l'effet de serre, ils se situent environ à 15 km au-dessus du sol [22].

Les principaux gaz à effet de serre qui existent naturellement dans l'atmosphère sont [23, 24]:

- La vapeur d'eau (H₂O) qui est à l'origine de 55 % de l'effet de serre naturel.

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

- Le dioxyde de carbone (CO_2) : ce gaz contribue à l'effet de serre naturel avec une proportion de 28%, il est aussi le principal (en quantité) gaz à effet de serre produit par l'activité humaine, [24].
- le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone (O_3)

Les gaz à effet de serre industriels comprennent aussi des hydrocarbures halogénés comme : Les hydrochlorofluorocarbures, les chlorofluorocarbures (CFC), le tétrafluorométhane (CF_4), l'hexafluorure de soufre (SF_6).

Les concentrations en gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre augmentent depuis le XIXe siècle [25] pour des raisons essentiellement anthropiques avec un nouveau record en 2012 selon l'Organisation météorologique mondiale (OMM) [26]. L'accroissement des principaux gaz à effet de serre est essentiellement dû à certaines activités humaines [26]: l'utilisation massive de combustibles fossiles, la déforestation, l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC) dans les systèmes de réfrigération et de climatisation, les émissions de protoxyde d'azote et du méthane, l'artificialisation des sols...etc.

En 2007, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) indique que les activités humaines sont responsables du changement climatique avec un degré de confiance très élevé (probabilité d'environ 90 %) [23].

Le cinquième rapport du GIEC [27], paru en 2014, prévoit une hausse des températures de 0,3 à 4,8 °C d'ici 2100.

La Conférence de Paris de 2015 sur le climat (COP21) avait pour objectifs d'aboutir, pour la première fois, à un accord universel qui devra succéder au protocole de Kyoto et entrer en vigueur en 2020. Il devra permettre de maintenir le réchauffement mondial en deçà du seuil de 2°C, conformément aux recommandations du rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [28].

Tableau I.4. : Effets des principaux polluants sur l'environnement [20]

Les polluants	Leurs effets sur l'environnement
Dioxyde de soufre (SO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Participation au phénomène des pluies acides par transformation en acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air. • Dégradation de la pierre et des matériaux de nombreux bâtiments
Oxyde d'azote (NO, NO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Participation au phénomène des pluies acides • Participation à la formation de l'ozone troposphérique (celui des basses couches) • Atteinte de la couche d'ozone stratosphérique • Participation à l'augmentation de l'effet de serre
Particules en suspension (PM ₁₀)	<ul style="list-style-type: none"> • Effets de salissure des monuments et bâtiments.
Monoxyde de carbone (CO)	<ul style="list-style-type: none"> • Participation à la formation de l'ozone troposphérique et contribue à l'augmentation de l'effet de serre par transformation en dioxyde de carbone CO₂.
Composés organiques volatils (COV) dont benzène	<ul style="list-style-type: none"> • Participation à la formation de l'ozone troposphérique (rôle majeur avec les oxydes d'azote) • Participation indirecte à l'augmentation de l'effet de serre (par intervention dans des mécanismes conduisant à la formation des gaz à effet de serre).
Métaux (Pb, As, Ni, Hg, Cd...)	<ul style="list-style-type: none"> • Contamination des sols et des aliments • Accumulation dans les organismes vivants et perturbation des mécanismes et équilibres biologiques.
Ozone (O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution des rendements agricoles • Dégradation des matériaux (caoutchouc par exemple) • Participation à l'augmentation de l'effet de serre

I.1.3. Normes appliquées aux émissions atmosphériques:

La réussite de la diminution des polluants industriels dépend principalement de l'application précoce des mesures d'antipollution [29]. Cependant, ces mesures ont donné des résultats positifs dans le cas des sources fixes (industrie, chauffage...), mais malheureusement un impact faible pour les transports qu'ils ont une grande part de responsabilité dans les problèmes de pollution atmosphérique.

I.1.3.1. Normes européennes :

Les normes européennes d'émission, dites normes Euro sont des règlements de l'Union européenne qui fixent les limites maximales de rejets polluants pour les véhicules roulants. Il s'agit d'un ensemble de normes de plus en plus strictes s'appliquant aux véhicules neufs. Leur objectif est de réduire la pollution atmosphérique due au transport routier.

Tableau I.5. Normes Européennes réglementant les émissions diesels et essences limites tolérées pour les véhicules neufs particuliers en mg/km, mesurées au cours d'un cycle de conduite normalisé [30].

classe	Normes	Année	CO	HC	HCNM ⁵	HC+NOx	NOx	Particules
<i>Diesel</i>	Euro1	1992	2720	/	/	970	/	100
	Euro2	1996	1000	/	/	900	/	100
	Euro3	2000	640	/	/	560	500	50
	Euro4	2005	500	/	/	300	250	25
	Euro5	2009	500	/	/	230	180	5
	Euro6	2014	500	/	/	170	80	4,5
<i>Essence</i>	Euro1	1992	2720	/	/	/	/	/
	Euro2	1996	2200	/	/	/	/	/
	Euro3	2000	2200	200	/	/	150	/
	Euro4	2005	1000	100	/	/	80	/
	Euro5	2009	1000	100	68	/	60	5
	Euro6	2014	1000	100	68	/	60	4,5

⁵ Hydrocarbures non méthaniques.

Le tableau I.5. montre que les normes deviennent de plus en plus sévères sur les rejets des moteurs à combustion, dans Euro 1 et 2, ils ont été intéressés de limiter les émissions de CO et des HC imbrûlés+ NOx pour le moteur diesel, les normes ont ensuite été étendues aux NOx et aux particules. Les normes Euro 5 et Euro 6 en 2014 obligent déjà les constructeurs à orienter leurs recherches vers le développement de techniques de dépollution plus efficaces et avec ces limites, ils ont réussi à progresser dans la lutte contre la pollution automobile : les véhicules aux normes Euro-5 polluent près de 10 fois moins que les véhicules des années 1970. Les normes "Euro" ne prennent pas en considération le dioxyde de carbone (CO₂), il est connu comme un gaz non toxique mais ce composant participe à l'effet de serre, les transports routiers contribuent pour 30% aux émissions de gaz à effet de serre (valeur limite pour CO₂ est de 130 g/Km) [31]. Il est également important de considérer les émissions de N₂O (il n'est pas comptabilisé dans les NOx), il devrait être inclus dans la liste des composés réglementés de part son fort potentiel sur le réchauffement global de la terre environ 300 fois supérieur à celui de CO₂ [32].

I.1.1.1. Surveillance de l'environnement en Algérie :

Du fait que la pollution atmosphérique pourrait entraîner des impacts directs sur la santé publique, sur la faune, la flore..., et afin de mieux prendre en compte les problèmes de pollution et la maîtrise de l'énergie, le Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement et du Tourisme (MATET) a institué et rendu obligatoire un certain nombre de textes. Ils ont pour objet de définir les règles de protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

Le Décret exécutif n° 06-138 du 5 avril 2006 [33] a pour objet de réglementer l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle. Le tableau I. 6. montre les valeurs limites des polluants et leurs rejets dans l'atmosphère.

Pour lutter contre la pollution automobile, l'Algérie a fait une réglementation relative au contrôle technique des véhicules neufs [34], elle est reprise notamment dans les textes principaux suivants :

- Loi 01-14 du 19 Août 2001: organisation, sécurité et police circulation routière.
- Arrêté du 05-09-1984: conditions techniques de réception [35].
- Décret N° 88-06 du 19-01-1988 et N° 04-381 du 28 novembre 2004: Règles circulation routière [36], [37].

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

- Décret exécutif N° 03-410 du 05-11-2003 : Seuils limites de polluants CO, NO_x, HC et particules des véhicules neufs importés et du contrôle technique des véhicules en services (voir tableau I.7.) [38].
- Décret exécutif N°07-390 du 12-12-2007: Modalités d'exercice activité de commercialisation véhicules neufs [39].

Tableau I.6. Les valeurs limites des polluants atmosphériques [33].

Polluants	Valeurs Limites (mg/Nm³)
Poussières totales	50
Oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre)	300
Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote)	300
Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux du chlore (exprimé en HCl)	50
Fluor et composés inorganiques du fluor (gaz, vésicule et particules), (exprimés en HF)	10
Composés organiques volatils (Rejet total de composés organiques volatils à l'exclusion du méthane)	150
Métaux et composés de métaux (gazeux et particulaires)	5
Rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs Composés	0,25
Rejets d'arsenic, sélénium et tellure et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes	1
Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium et zinc, et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes	5
Phosphine, phosgène	1
Acide cyanhydrique exprimé en HCN brome et composés inorganiques gazeux du chrome exprimé en HBr, chlore exprimé en HCl, Hydrogène sulfuré	5
Ammoniac	50

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

Tableau I.7. Seuils limites de polluants CO, NO_x, HC et particules des véhicules neufs[38].

Catégorie de véhicules automobiles	Type de moteur	Emission massique (g/km)			
		CO	HC	NO _x	Particules
Motocycles	Diesel	2	1	0,65	1
	Essence/GPL/GNC	7	1,5	0,4	/
Véhicules particuliers	Diesel	1	/	0,5	0,05
	Essence/GPL/GNC	2,3	0,2	0,15	/
Véhicules de transport en commun de personnes d'un PTAC ⁶ ≤ 3,5 tonnes	Diesel	1	1	0,9	0,15
	Essence/GPL/GNC	5,5	0,3	0,25	/
Véhicules de transport de marchandises d'un PTAC ≤ 3,5 tonnes	Diesel	1	1	0,9	0,15
	Essence/GPL/GNC	5,5	0,31	0,25	/
Véhicules de transport en commun de personnes d'un PTAC 3,5 tonnes	Diesel	4	1	7	0,15
Véhicules de transport en commun de personnes d'un PTAC ≤ 3,5 tonnes -P ⁷ < 75 KW - 75 KW ≤ P < 150 KW - P ≥ 150 KW	Diesel	4	1	7	0,1
Véhicules agricoles	Diesel	5	1,3	9,2	0,70
Véhicules spéciaux et engins de travaux publics	Diesel	6	1,3	9,2	0,9

⁶ : Poids total autorisé en charge

⁷ : Puissance

En Algérie la pollution a atteint un niveau alarmant dans les grands centres urbains, des mesures réglementaires plus sévères que celles fixées par l'article 3 du Décret exécutif n° 06-138 du 5 avril 2006 [33] et Décret exécutif N° 03-410 du 05-11-2003 [38] devraient être prises.

Pour la pollution automobile la réglementation nationale ne fixe pas de normes de pollution pour les véhicules de transport de marchandises de plus de 3,5 tonnes (voire tableau I.6.), et pour les autres catégories de véhicules, les seuils limites réglementaires sont d'un niveau intermédiaire entre les normes Euro 2 et Euro 3, ces normes sont complètement dépassées ; de plus, la réglementation nationale n'exige pas que les véhicules soient équipés de pots catalytiques et de filtres à particules dont le rôle est déterminant dans la réduction de la pollution.

Le Ministère chargé de l'environnement a mis en place le premier système d'analyses régulières de la qualité de l'air, via « SAMASAFIA », qui porte sur le contrôle de la pollution de l'air dans deux agglomérations considérées comme les plus polluées du pays, à savoir Alger, capitale et mégapole à forte concentration de véhicules, et Annaba où sont implantés deux grands complexes, l'un de produits chimiques (Asmidal) et l'autre de produits sidérurgiques (Ispat), générateurs d'une pollution importante. D'autres agglomérations urbaines parmi les plus importantes du pays seront également équipées de réseaux similaires à l'avenir. Ces réseaux assurent une surveillance en continu de la qualité de l'air à travers la mesure des principaux polluants urbains qui sont : les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, l'oxyde de carbone, les hydrocarbures, les poussières fines et l'ozone. Ces informations peuvent avoir trait à toute donnée disponible sous toute forme portant sur l'état de l'environnement ainsi que sur les règlements, mesures et procédures destinés à assurer et à organiser la protection de l'environnement [40].

I.2. Les oxydes d'azote :

I.2.1. Les différents composés azotés et leur toxicité :

Tableau 1.8. Oxydes d'azote et ions d'azote [41, 42]

Nom	Remarques	Toxicité
Oxyde nitreux	Gaz sans couleur, peu réactif.	À forte dose, le protoxyde d'azote devient narcotique avec comme effets sensation de bien-être et fous rires, désinhibition, effet de flottement, distorsions visuelles et auditives...ect.
Oxyde nitrique	Gaz sans couleur, peu réactif et peu soluble dans l'eau, instable à température ordinaire, il forme rapidement du dioxyde d'azote en présence d'oxygène. une odeur douceâtre ou piquante et est perceptible dès 0,3 ppm.	-Irritant des muqueuses respiratoires et en particulier du parenchyme pulmonaire. -des effets systémiques au niveau des plaquettes et la formation de nitrosylhémoglobine et de méthémoglobine.
Le trioxyde de diazote	Forme un solide bleu et se dissocie en NO et NO ₂ en phase gazeuse.	-Information non disponible
Dioxyde d'azote	Brun, gaz réactif paramagnétique. il présente une coloration brunâtre et une odeur douceâtre	-toxique entraînant une inflammation importante des voies respiratoires à des concentrations dépassant 200 µg/m ³ , sur de courtes durées.
le tétraoxyde de diazote	Liquide incolore en équilibre avec NO ₂ en phase gazeuse.	-Information non disponible
le pentoxyde de diazote	Solide ionique coloré [NO ₂] [NO ₃] ; instable.	-Information non disponible

N_2O^{2-}	Hyponitrite	Réagit comme agent réducteur.
N_2O^{2-}	Nitrite	Base faible, réagit comme agent oxydant et réducteur.
NO^+	Cation nitrosyl	Agent oxydant.
NO^{3-}	Nitrate	Base très faible, agent oxydant
NO^+	Cation nitronium	Agent oxydant et nitrant. Acide de Lewis.

Dans l'atmosphère, le monoxyde et le dioxyde d'azote peuvent rapidement s'inter-converter par l'intermédiaire de la photolyse de NO_2 sous l'action du rayonnement solaire de la réaction de NO avec l'ozone. L'inter-conversion peut se faire aussi à haute température ou le composé NO est oxydé en NO_2 en présence d'oxygène (Figure I.2).

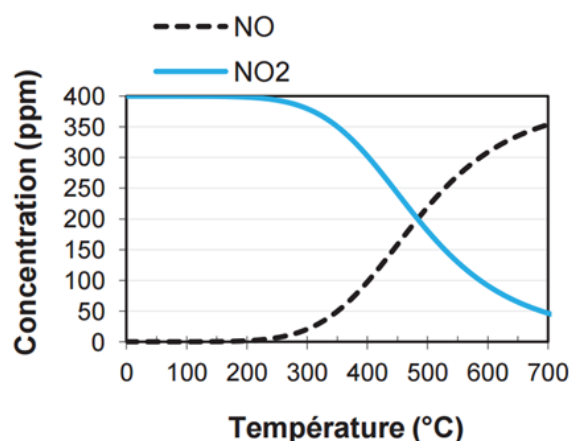
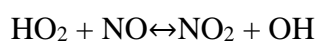


Figure I.2. : Equilibre thermodynamique de la réaction $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$ avec comme condition initiale $NO = 400$ ppm, $O_2 = 8\%$, $P = 1$ bar [43].

Aux faibles températures, l'oxydation de NO en NO_2 est lente. Une fois sa formation activée, NO_2 va initier une chimie de surface complexe réagissant dans un premier temps avec les hydrocarbures imbrûlés ou avec des produits oxygénés issus de leur oxydation partielle.

Le NO_2 peut également être formé à partir du radical hydroperoxyde HO_2 formé principalement dans les zones de fort gradient de température, c'est-à-dire dans le front de flamme. Il réagit avec le NO précédemment formé pour créer le NO_2 , soit la réaction.



De ce fait qu'on regroupe souvent ces deux espèces sous la forme d'une espèce unique : $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ [44]. Le NO est considéré comme le produit primaire de la combustion et représente environ 95% du total des NO_x [45-47].

I.2.2. Le cycle de l'azote dans la nature :

L'azote est l'un des quatre constituants universels de la matière vivante, avec le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Il constitue environ 80 % de la masse de l'atmosphère, il s'y trouve sous sa forme moléculaire normale diatomique N_2 , un gaz relativement inerte (peu réactif). Les organismes ont besoin d'azote pour fabriquer des protéines et des acides nucléiques, mais la plupart ne peuvent utiliser la molécule N_2 . Ils ont besoin de ce qu'on nomme l'azote fixée dans lequel les atomes d'azote sont liés à d'autres types d'atomes comme par exemple à l'hydrogène dans l'ammoniac NH_3 ou à l'oxygène dans les ions nitrates NO_3^- . Le cycle de l'azote est très complexe; le schéma suivant en présente une simplification.

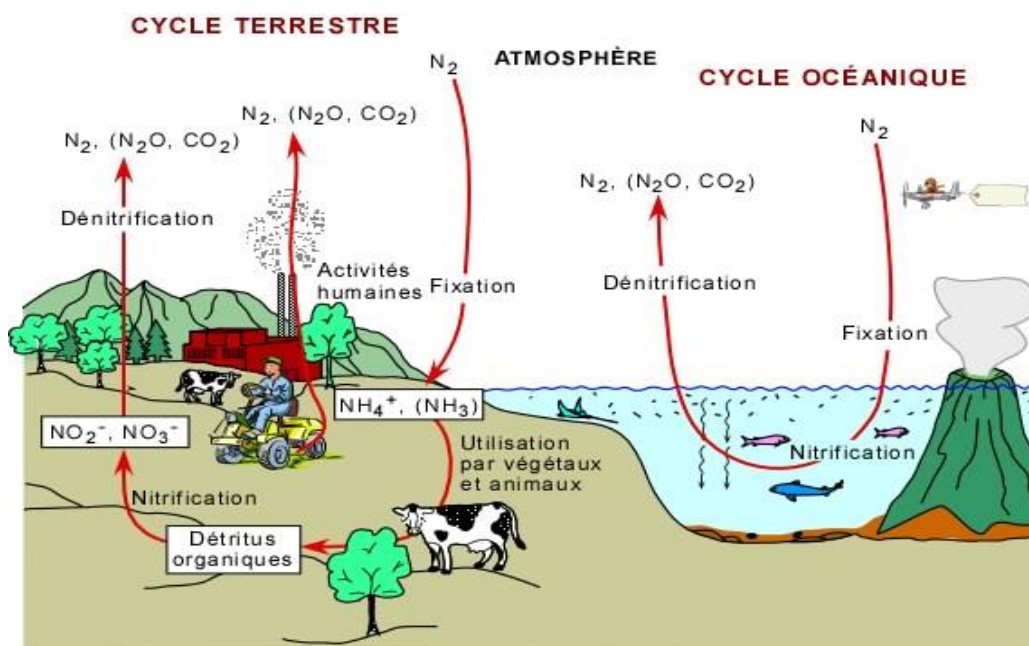


Figure I.3. Les trois processus de base dans le recyclage de l'azote dans la nature [48]

Trois processus de base sont impliqués dans le recyclage de l'azote: La fixation de l'azote diatomique N_2 , la nitrification et la dénitrification.

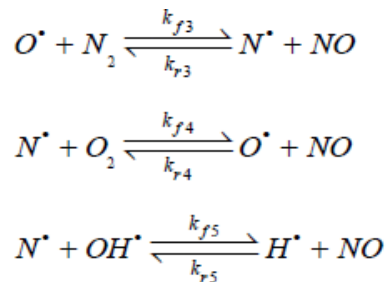
La fixation de l'azote correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux. La nitrification transforme les produits de la fixation (NH_4^+ , NH_3) en NO_x (soient NO_2^- et NO_3^-), des nitrites et nitrates. La dénitrification retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 , avec comme produit secondaire du CO_2

et de l'oxyde d'azote N_2O , un gaz à effet de serre qui contribue à détruire la couche d'ozone dans la stratosphère [48].

I.2.3. Mécanisme de formation des NO_x :

La formation de NO_x peut être attribuée à trois schémas réactionnels distincts [45]:

- Formation de NO_x thermique : ce mécanisme est établi par Zeldovich en 1946 [10], basé sur l'oxydation du diazote de l'air.



La formation de NO thermique est dominante à haute température ce qui nécessite la connaissance des paramètres cinétiques des réactions. Le mécanisme du NO -thermique est également affecté par la concentration des atomes O [49], [50] et des radicaux OH [51].

- Formation de NO_x rapides: provenant de la réaction de fragmentation hydrocarbonée (C , CH ou CH_2) formés au cours de la combustion à basses températures et richesses en combustible dans les zones où les temps de séjour sont courts. Le mécanisme a été établi par Fenimore (1971) [52],
- Formation de NO_x combustible : provenant de l'oxydation de dérivés azotés intermédiaires tels que CN , HCN , NH ou NH_2 et de l'azote présent dans le combustible par l'oxygène de l'air [53].

I.3. Le traitement des NO_x :

Différentes méthodes ont été envisagées pour éliminer les oxydes d'azote, et ce aussi bien pour les sources mobiles (véhicules) que les sources fixes (usines). : Il y'a les techniques primaires qui interviennent sur la combustion, l'efficacité de ces techniques se situe entre 20 et 50% [54]. Les techniques secondaires permettent d'obtenir des taux de réduction plus importants et elles réduisent les émissions par le traitement des polluants déjà émis et présents dans les effluents gazeux contrairement aux mesures primaires qui réduisent les émissions à la source [55].

I.3.1. Les techniques primaires :

I.3.1.1.1. les brûleurs bas-NOx (combustion retardée) :

Ils permettent de diminuer la température maximale de combustion en retardant le mélange entre le combustible et l'air de combustion. Les brûleurs bas-NOx traditionnels font appel à plusieurs types de procédés [56] :

La recirculation des fumées : Elle réduit la concentration en oxygène et la température de la flamme. Très efficace avec les combustibles gazeux, elle l'est moins avec le fuel lourd, on distingue la recirculation externe et la recirculation interne.

L'étagement de l'air : Elle est basée sur la création d'une première zone de combustion en défaut d'air, puis l'apport d'excès d'air nécessaire en aval. Cette méthode peut s'appliquer au niveau de la chaudière ou directement au niveau du brûleur.

L'étagement du combustible : A l'inverse de la méthode précédente, on crée une première zone de combustion à fort excès d'air, donc à basse température, suivie d'une zone secondaire riche en combustible où les radicaux hydrocarbonés réduisent le NO formé en N₂. Cette méthode est très utilisée avec les combustibles gazeux mais elle est plus difficile avec les liquides pour lesquels les constructeurs ont dû développer des atomiseurs spéciaux.

L'inconvénient de ces procédés est les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et de particules solides à cause des arrosages des parois du cylindre par du carburant liquide [57]. Il provoque aussi une baisse du rendement de combustion [58].

I.3.1.1.2. le reburning ou recombustion:

Se situe à mi-chemin entre les techniques primaires et secondaires de réduction des NOx. On traite effectivement les fumées issues du foyer, mais le procédé s'apparente davantage à une technique primaire d'étagement de la combustion, avec recirculation éventuelle des fumées. Le rendement déNOx obtenu se situe habituellement entre 40 et 70%. La combustion se déroule dans trois zones successives :

Le foyer primaire : brûlure de 85 à 90% du combustible dans des conditions d'excès d'air classiques et où il se forme donc du NO thermique.

La zone de recombustion : l'injection dans les fumées le reste du combustible de façon à ce que la combustion se déroule en milieu réducteur, conduisant à la transformation d'une grande partie du NO en azote moléculaire N₂.

La zone de post-combustion : L'air est introduit pour oxyder les imbrûlés apparus dans la zone précédente et rétablir un excès d'air normal de 10 à 15% à la cheminée.

La recombustion présente de nombreux avantages : elle peut être réalisée avec tout type de combustible standard gazeux, liquide et même éventuellement solide (charbon pulvérisé), elle est complémentaire d'autres techniques : elle peut par exemple être combinée à des brûleurs bas-NO_x ou compléter un traitement SNCR (sélectif non catalytique) pour avoir un déNO_x plus intéressant, son rapport "coût/performance" est un des plus bas de tous les procédés de traitement des oxydes d'azote.

Elle connaît cependant quelques limites techniques : une surconsommation de combustible dans le cas où la teneur résiduelle en oxygène des fumées est importante, des problèmes d'imbrûlés et d'encrassement si elle est pratiquée sans précautions avec du fuel lourd ou des résidus, d'éventuels problèmes de corrosion si le mélange et les écoulements dans la zone de recombustion ne sont pas réalisés de façon appropriée [59].

I.3.2. Les techniques secondaires:

I.3.2.1. Le piège à NO_x :

Le piège à NO_x, où le concept NSR (pour NO_x Storage Reduction) a été développé par Toyota dans les années 1990 [60]. Le principe de ces catalyseurs est illustré dans la figure I.4.

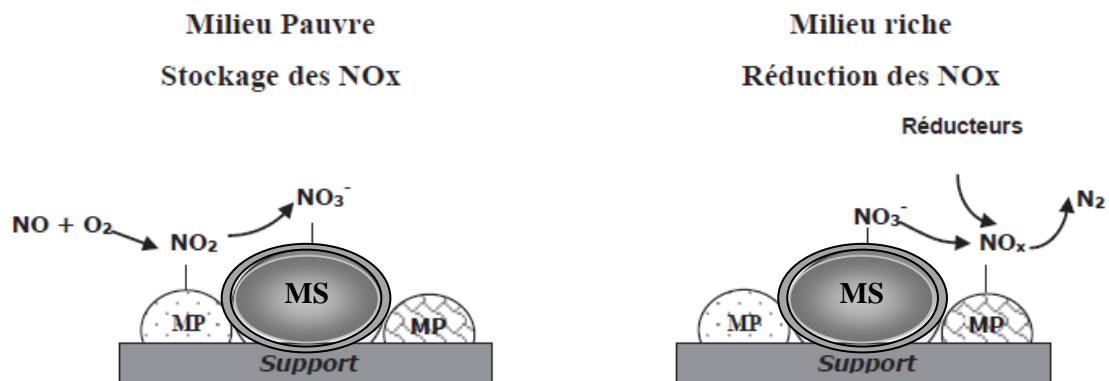


Figure I.4. Fonctionnement schématique d'un catalyseur piège à NO_x ; MP : métaux précieux, MS : matériau de stockage [61].

Le concept du piège à NO_x repose sur un mécanisme en deux temps, une première phase en mélange pauvre (lean-burn), les NO_x sont oxydés sous forme de NO₂ à la surface du catalyseur par un métal précieux (Pt, Pd) et stockés sous forme de nitrates par un adsorbant à base d'oxydes de métaux alcalin ou alcalino-terreux comme les oxydes de baryum largement utilisés et d'oxydes de terres rares (Ce, La). Les nitrates sont ensuite éliminés lors d'une phase

riche par réduction catalytique par CO et les HC sur des particules métalliques de rhodium (purge stœchiométrique).

Les premiers dispositifs de ce genre utilisaient Pt imprégné sur alumine comme catalyseur avec une phase d'oxydes alcalins/alcalino-terreux (Na, Ba, K) et de terres rares (La).

Le piège à NOx n'est plus efficace si des suies ou des composés sulfatés sont présents, provoquant l'asphyxie du piège ce qui rend l'utilisation d'un filtre à particules indispensable dans un moteur Diesel [62], et un catalyseur trois-voies pour les véhicules essence à mélange pauvre.

Toutefois, l'utilisation de métaux précieux, notamment le rhodium, entraîne des surcoûts importants de fabrication, cette technique conduit aussi à une surconsommation de carburant dans la phase de réduction des NOx [63].

1.3.2.2. Réduction des NOx par l'ammoniac (NH₃-SCR) :

La Réduction Catalytique Sélective (SCR) est un procédé permettant de réduire les émissions d'oxydes d'azote. Cette technique est actuellement appliquée à la dépollution de sources fixes (usines électriques par exemple) [64, 65], ainsi qu'en sortie des moteurs Diesel de poids lourds [63], et plus récemment pour les véhicules particuliers par Daimler [66, 67]. De l'urée ou de l'ammoniac est injecté dans les fumées en amont du réacteur SCR où se trouve le catalyseur. L'agent de réduction est d'abord vaporisé puis ensuite mélangé avec de l'air avant d'être injecté dans les fumées. Les oxydes d'azote sont ensuite réduits par le réactif injecté pour former de l'azote moléculaire (N₂) et de l'eau (H₂O).

La Figure. I.5 présente une vue schématique du système avec les réactions ayant lieu dans chaque partie du système catalytique. Celui-ci est composé d'un catalyseur d'hydrolyse de l'urée pour générer l'ammoniac in-situ, du catalyseur de SCR proprement dit et d'un catalyseur d'oxydation pour éviter toute fuite d'ammoniac hors du système.

Le catalyseur le plus généralement utilisé est un mélange d'oxyde de titane TiO₂ et oxyde de vanadium (V₂O₅), il opère à une plage de température entre 260 et 450°C. D'autres catalyseurs à base de métaux précieux (platine, rhodium) ont été testés, leurs températures de fonctionnement comprise entre 175 et 290°C, les zéolithes ont une température de fonctionnement plus importante entre 400 et 600°C [68-70].

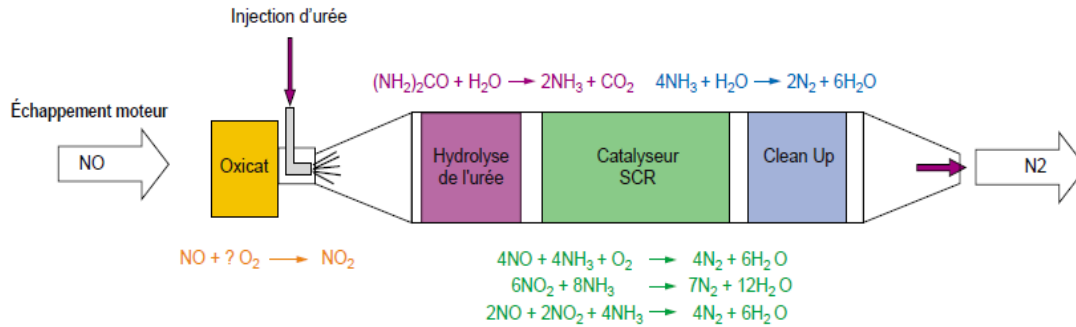


Figure I.5: Représentation schématique d'un dispositif de SCR par l'urée [71]

La SCR permet d'atteindre des réductions des émissions d'oxydes d'azote très élevées, pouvant aller jusqu'à 90 % dans les conditions optimales. L'efficacité de cette technique dépend des paramètres suivants [55]:

- la température des lits catalytiques
- le ratio NH_3/NO_x
- la qualité du mélange agent réducteur / fumées
- le type de catalyseur.

I.3.2.3. Réduction des NOx par les hydrocarbures (HC-SCR) :

L'usage d'ammoniac et d'autres composés azotés présente des inconvénients majeurs en termes économique et pratique compte tenu de la toxicité de l'ammoniac. En dépit de ces inconvénients, ils ont longtemps été considérés comme les seuls réducteurs possibles en réduction catalytique sélective. Aujourd'hui, des solutions alternatives existent, par exemple l'usage d'hydrocarbures comme réducteur qui offre une plus grande souplesse d'emploi et une plus grande disponibilité dans le cas particulier du méthane présent en grande quantité dans le gaz naturel [72].

La réduction des NO_x par les hydrocarbures est développée au paragraphe I.4 dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser [73].

I.4. Techniques de réduction des émissions de COV :

Il existe différentes techniques de traitement des composés organiques volatils. On peut distinguer les techniques de récupération regroupant la condensation, l'absorption, et l'adsorption d'une part ; et les techniques de destruction par oxydation d'autre part [74].

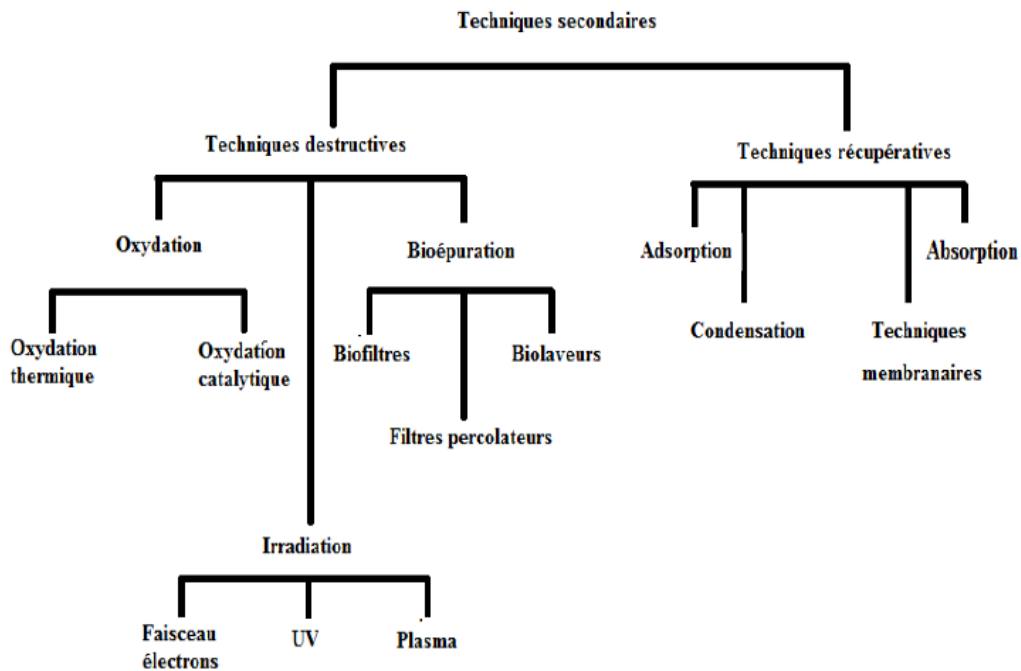


Figure I.6. Panorama des techniques secondaires [75].

Le choix de la technique de traitement des COV dépend du type de composé ; le flux (ou le volume) à traiter ; la concentration et la quantité de produit ; la comptabilité du produit avec la technique de traitement ; l'efficacité de piégeage recherchée... etc.

On peut voir ci-dessous un graphique positionnant les techniques de traitement des COV recommandées en fonction de la concentration et du débit de l'émission à traiter.

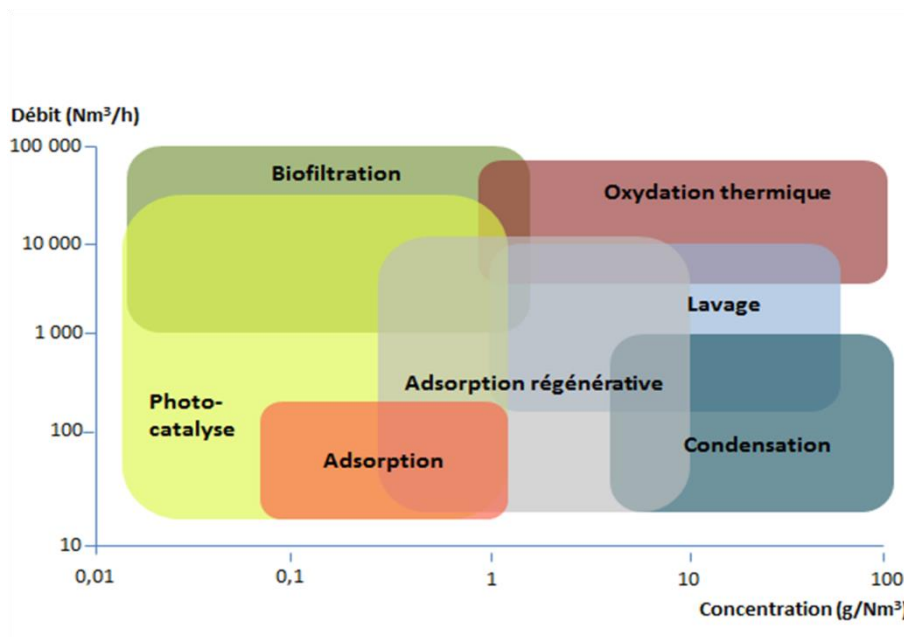


Figure I.7. Choix indicatif d'une technique de traitement des COVs en fonction du débit et de la concentration du rejet [74].

I.4.1. Oxydation :

L'oxydation est le processus de conversion des COV en CO₂, en eau et éventuellement en différents sous-produits d'oxydation, On distingue principalement trois grands types de procédés d'oxydation des COV : l'oxydation thermique, l'oxydation catalytique et l'oxydation biologique.

I.4.1.1. Oxydation thermique des COV

Dans ce procédé, les COV sont considérés comme des combustibles et sont détruits à une température très élevée. L'oxydation thermique est souvent appelée « incinération ». Les conditions de base d'une destruction thermique de polluants gazeux sont : température, turbulence, temps de séjour.

I.4.1.2. Oxydation catalytique des COV

Dans le cas de l'oxydation catalytique, les COV sont transformés comme dans l'oxydation thermique, mais à des températures moins élevées, de l'ordre de 200°C à 450°C selon la nature des COV, et une consommation moindre de combustible pour oxyder un même effluent par rapport à l'oxydation thermique. Ce procédé permet de réduire les besoins énergétiques (l'énergie d'activation nécessaire à la combustion, les temps de séjour) et de limiter également la formation de certains produits secondaires [74].

Hu et al [76] ont établi un mécanisme de la réaction d'oxydation totale du propène. Ce mécanisme débute par l'activation de la liaison allylique C—H et par l'arrachement de l'hydrogène sous l'action de l'oxygène adsorbé. Cet arrachement engendre la formation du hydroperoxyl [HOO], ou d'un groupement hydroxyle [HO] à la surface du solide. En parallèle, des espèces allyliques C₃H₅ chimisorbées à la surface du catalyseur sont également formées. Le groupement H $\dot{O}O$ est facilement transformé en H \dot{O} . Le caractère anionique de C₃H₅ et sa tendance à la stabilité en formant des liaisons π facilitent la combustion de cette espèce en CO₂ et H₂O en présence d'oxygène. Les hydroxyles [HO] formés réagissent entre eux pour former la vapeur d'eau et un oxygène adsorbé à la surface du catalyseur. Ces réactions en chaîne forment un cycle complet de réactions consécutives.

L'oxydation totale d'un COV modèle sur oxydes mésoporeux a été largement étudiée au sein de notre équipe [75, 77-80]. K. Bendahou et al. [77] ont synthétisé les catalyseurs 0,5% Pd/SBA-15 et 1%Pt/SBA-15 (0,5% et 1% sont des pourcentages massiques). Ces catalyseurs se sont révélés très actifs dans l'oxydation du toluène et sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O. Ces auteurs ont montré que sur les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15, la présence du lanthane ou de l'aluminium inhibe l'activité catalytique du palladium et du platine. Cette inhibition est plus prononcée sur les catalyseurs à base de platine. Ce résultat a été attribué à l'affaiblissement de la liaison Pt-O quand la taille des cristallites de Pt augmente, la dispersion du platine étant beaucoup plus faible en absence du lanthane. Pour le catalyseur Pd/LaSBA-15, l'effet inhibiteur du lanthane a été attribué à la présence d'espèces LaO_x résidant à la surface des particules métalliques bloquant ainsi les sites actifs. L'effet inhibiteur du lanthane et de l'aluminium a également été attribué à la forte interaction entre le métal et le support suite à l'exaltation de l'acidité de la SBA-15 après échange au lanthane ou à l'aluminium; cette forte interaction génère des sites électrodéficients.

Les résultats exposés dans le travail de H.AZZI [75] ont montré que sur les catalyseurs à base d'or supporté sur Ce-ZrO₂ mésoporeux de différents rapports Ce/Zr (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9), l'activité dépend du rapport Ce/Zr, la meilleure activité est obtenue pour Ce/Zr=0,9. L'activité de ces catalyseurs est corrélée à la dispersion des particules d'or. Ces auteurs ont montré également que quel que soit le support mésoporeux utilisé (Ce-ZrO₂, Co₃O₄) les catalyseurs bimétalliques Pd-Au /oxyde mésoporeux sont les plus actifs, la bonne activité des catalyseurs Pd-Au/ oxyde mésoporeux est corrélée à une structure - noyau-enveloppe – dont laquelle le palladium est dispersé sur l'or; le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé le plus actif dans l'oxydation totale du toluène.

Azzi [75] a également étudié l'effet de la nature du support sur l'activité des catalyseurs à base d'or dans l'oxydation totale du toluène. Les supports mésoporeux Co₃O₄, Al₂O₃ et Ce-ZrO₂ (Ce/Zr = 0 et 0.9) ont été utilisés. Les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr = 0.9) et Au/Co₃O₄ sont plus actifs pour l'oxydation du toluène à basse température et sont sélectifs en CO₂ et H₂O. Le catalyseur Au/Al₂O₃ s'est révélé le moins actif. Bailiche [78, 80] a étudié l'influence de plusieurs paramètres (conditions de synthèse, nature du support) sur les performances des catalyseurs à base d'or supporté sur oxyde mésoporeux (CeO₂, TiO₂, Fe₂O₃) dans l'oxydation totale du toluène en phase gazeuse ; les résultats obtenus ont montré que le catalyseur 1%Au/CeO₂ est très actif et très stable au cours de quatre cycles successifs mais aussi au cours d'une réaction effectuée sur une longue période.

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

Aboukais et al. [81] ont préparé des matériaux à base de Me (Au, Ag et Cu) supportés sur CeO₂, via deux méthodes de synthèse: déposition-précipitation et imprégnation. Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de deux composés organiques volatiles : le propène et le toluène.

Les résultats de cette étude ont montré que les performances catalytiques des matériaux métal/CeO₂ dépendent de l'état d'oxydation du métal et de sa teneur en ce qui concerne Au et Ag et de la nature des espèces d'oxyde de cuivre présentes à la surface pour Cu. En outre, ils ont montré que la méthode de préparation a un effet sur ces caractéristiques. Les catalyseurs Au/CeO₂ préparés par déposition-précipitation (Au/Ce = 0.037) sont plus actifs pour l'oxydation du propène (T₅₀=160°C) et l'oxydation du toluène (T₅₀=225°C).

Dans la revue de Tomatis et al. [82] sont reportés les développements récents sur la combustion catalytique des COV (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène (BTEX) et COV chlorés) sur les catalyseurs à base de métaux nobles et non nobles (Tableaux I.9 et I.10), les catalyseurs à base de perovskite et des matériaux à double fonction adsorbants catalyseurs. Les effets des supports, la formation de coke et de l'eau ont été discutés. Les auteurs de cette revue ont conclu le développement des catalyseurs efficaces et rentables pour l'élimination des COV nécessite des recherches plus poussées sur l'oxydation catalytique pour renforcer la compréhension des mécanismes catalytiques impliqués.

Tableau I.9. Les performances catalytiques des solides à base de métaux nobles [82].

Catalyst	Active phase concentration (wt%)	VOC concentration (ppm)	VOC total conversion (°C) ¹	Gas flow ²	Publication Year
Pt/SDB	3	Toluene 442	150	21,000 h ⁻¹	1998
Pd/HFAU	0.2	o-Xylene 1,700	Around 280	18,000 h ⁻¹	1999
Au/Fe ₂ O ₃	8.2	Toluene 7,000	Around 400	7.6 × 10 ⁻³ mol h ⁻¹ g ⁻¹	2000
Au/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2.50	Benzene 250	Around 280	9,700 h ⁻¹	2002
Au/Al ₂ O ₃	1.91	Benzene 250	Around 290	9,700 h ⁻¹	2002
Pd/zeolite	2.3	Benzene 10,000	Around 250	60,000 h ⁻¹	2003
Au/CeO ₂	5.0	Toluene 7,000	Around 390	7.6 × 10 ⁻³ mol h ⁻¹ g ⁻¹	2003
Ag/HY zeolite	3.4	Toluene 1,000	290	6000 h ⁻¹	2004
Pt/zeolite	0.5	o-Xylene 210	Around 350	76 mL/min	2007
Ag/Nano-MnO ₂	5	Benzene 2,000	Around 400	100 mL/min	2011
Au/3DOM LaCoO ₃	7.63	Toluene 1,000	Around 190	20,000 h ⁻¹	2013
Pd/CeTi	1.5	Toluene 1,000	Around 250	100 mL/min	2014
Au/CeTi	3	Toluene 1,000	Around 350	100 mL/min	2014

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

Tableau I.10. Les performances catalytiques des solides à base de métaux non-nobles [82].

Catalyst	Active phase concentration (wt%)	VOC concentration (ppm)	VOC total conversion (°C)	Gas flow	Publication year
Mn _x Zr _y	50	Toluene 3,500	Around 250	60 mL/min	2004
CuO/Al ₂ O ₃	5	Toluene 4,000	Around 350	3,600 mL h ⁻¹ g ⁻¹	2004
CuCsHY	1.3 Cu, 5.5 Cs	Toluene 800	Below 450	24,200 h ⁻¹	2007
LaCoO ₃	20	Benzene 1,700 Toluene 1,700	Around 450 Around 350	60,000 mL h ⁻¹ g ⁻¹	2007
MnCu/FeCr Alloy	35 (Mn/Cu ratio 1:1) washcoating solution	Toluene 265	Below 350	10,000 h ⁻¹	2008
MnO _x -CeO ₂	25	Toluene 600	Below 260	50 cm ³ /min	2008
Cu/MnO _x -CeO ₂	2.54	Benzene 200	350	30,000 mL h ⁻¹ g ⁻¹	2008
Cu-Mn/MCM-41	Not reported	Toluene 3,500	Around 350	60 cm ³ /min	2008
MnO _x /Al ₂ O ₃	11.25	Toluene 10000	Around 380	100 mL/min	2009
Mn ₃ O ₄	Pure phase	Toluene 1,000	Below 250	100 cm ³ /min	2010
Ca/Mn ₃ O ₄	0.5	Benzene 2,000 Toluene 2,000	Around 250 Around 270	100 cm ³ /min	2010
Na ₈₈ Al ₈₈ Si ₁₀₄ O ₃₈₄	Pure phase	o-Xylene 1,360	Around 320	18,000 h ⁻¹	2010
Cu _{0.13} Ce _{0.87} O _y	Pure phase	Toluene 1,000	Around 250	90,000 h ⁻¹	2011
Cu-Ce/Al ₂ O ₃	15 Cu, 75 Ce	Toluene 1,000	Around 320	200 cm ³ /min	2011
Mn-Ce/Al ₂ O ₃	30 Mn, 40 Ce	Toluene 1,000	Around 320	200 cm ³ /min	2011
Cu-Mn/Al ₂ O ₃	10 Cu, 60 Mn	Toluene 1,000	Below 300	200 cm ³ /min	2011
CoMn/Activated Carbon	20 (Mn/Co ratio 1.5)	Toluene 10,000 Ethylbenzene 10,000	>98.7% at 250 >90% at 250	66,000 mL h ⁻¹ g ⁻¹	2015

I.5. Réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures :

Dans le but d'obtenir des catalyseurs performants pour une future application industrielle (pots catalytiques, installations fixes,...), il est important de se placer dans des conditions de mélanges de COV/NO_x. La technique SCR-HC (Réduction Catalytique Sélective en présence d'hydrocarbures) est une solution prometteuse pour éliminer les polluants de manière simultanée, surtout dans les sources mobiles, son principe de base est l'utilisation de petites quantités de combustible présent dans les gaz d'échappement pour réduire les NO_x aussi présents sur un catalyseur hautement sélectif [83].

Différents types de matériaux ont été essayés comme catalyseurs pour cette réaction, tous avec différents niveaux de succès :

En 1990 Iwamoto et al. [84] et Held et al. [85] ont proposé indépendamment le premier catalyseur actif, Cu- ZSM-5, en réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures en présence d'un excès d'oxygène et depuis les zéolithes échangées par les métaux sont la classe de catalyseurs la plus investiguée ; parmi les métaux échangés on peut citer Co [86, 87], Pd [88], Fe [89], Ga et In [90], Pt et Rh [87, 91].

CHAPITRE I : Rappel bibliographique

En 1994 Burch et al. [87] ont testé les performances des catalyseurs à base de Cu, Co, Rh et Pt supportés sur ZSM-5 dans la réduction sélective de NO par le méthane et l'éthane. Les teneurs massiques respectives de ces métaux sont 30%, 17%, 17% et 10%. Le mélange réactionnel est composé de 1000 ppm NO + entre 1000 et 2000 ppm d'hydrocarbure et 25% d'O₂, le débit total est de 200 cm³/min. Les résultats trouvés (Tableau I. 11.) ont montré que la présence de l'oxygène inhibe la réduction de NO dans le cas des catalyseurs à base de Co, Rh et Pt contrairement aux matériaux à base de Cu. Les catalyseurs Rh/ZSM-5 présentent la meilleure activité dans cette réaction.

Tableau I.11. Activité des catalyseurs Me/ZSM-5 (Me : Co, Rh, Pt, Cu) dans la réduction de NO par l'éthane ou le méthane [87]

Catalyseur	Conversion des NO (%)					
	<i>éthane</i>			<i>méthane</i>		
	T (°C)	Sans oxygène	Avec oxygène	T (°C)	Sans oxygène	Avec oxygène
Co/ZSM-5	450	70	51	550	66	10
Rh/ZSM-5	400	100	72	450	100	30
Pt/ZSM-5	400	75	1	400	93	3
Cu/ZSM-5	400	0	18	550	0	6

Kikuchi et al. [90] ont étudié la réduction de NO par le méthane sur Ga/ ZSM-5 et In/ ZSM-5, ils ont conclu que le CH₄ est un bon réducteur et que cette réduction se fait en deux étapes :

- Oxydation de NO en NO₂ sur les sites acides de la zéolithe.
- NO₂ et CH₄ réagissent avec les sites actifs du galium ou l'indium.

L'étude de l'effet de la vapeur d'eau sur les catalyseurs préparés dans cette réaction a montré que l'activité de Ga-ZSM-5 est fortement inhibée par la vapeur d'eau, tandis que celle de In-ZSM-5 est modérée même en présence d'une forte concentration de vapeur d'eau. D'autres auteurs ont montré qu'en présence de vapeur d'eau Pd/HZSM-5 est totalement inactif dans la réduction de NO par le méthane en présence d'oxygène [88]. Les auteurs ont montré d'une part que cette inactivité est attribuée à la désactivation du palladium suite à son frittage en présence de vapeur d'eau et que d'autre part le dépôt de la silice sur la surface externe de la zéolithe supprime la désactivation du palladium en rendant la surface externe hydrophobe et

ainsi supprimer le frittage du palladium localisé sur cette surface, le palladium pouvant fritter seulement sur la surface externe car dans les pores il y a un effet de confinement.

Chen et al. [89] ont reporté que l'échange de la zéolithe ZSM-5 par le lanthane promeut l'activité du catalyseur Fe/ZSM-5 dans la réduction de NO par l'isobutane avec une conversion de 90% à 350°C. Ces auteurs ont également reporté que la présence de 10% de H₂O dans le mélange réactionnel n'altère pas les performances du catalyseur Fe-La/ZSM-5 à haute température; dans la zone de température au-dessous de 350 °C elle augmente même le rendement en N₂.

Outre les zéolithes, les oxydes métalliques tels que Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO, CeO₂ et La₂O₃ ont également été testés dans la réduction des NO_x [92-95].

L'alumine est considéré comme l'un des supports les plus utilisés dans réduction catalytique sélective avec les hydrocarbures. Des métaux nobles comme le Pt et le Rh ont été supportés sur alumine [96] et testés dans cette réaction en utilisant le propène comme agent réducteur en présence d'un excès d'oxygène. Le matériau Rh/alumine s'est révélé moins actif que Pt/alumine mais plus sélectif en N₂.

La réduction sélective du NO par C₃H₈ a été étudiée sur des catalyseurs Fe/Al₂O₃ déposés sur une cordiérite monolithique [97]. Les résultats obtenus ont montré que la réduction du NO est supérieure à 90% à 500°C et 600°C respectivement en absence et en présence d'oxygène. En outre les auteurs de cette étude ont noté d'une part une diminution irréversible de la conversion de NO de 94% à 85% lorsque la réaction est effectuée pendant 12 h à 600°C en présence de 0,02% de SO₂ et d'autre part une diminution de la conversion de NO de 86% à 56% dans les mêmes conditions mais en présence de 2,5% de H₂O et qui est totalement réversible lorsque H₂O est éliminé.

Zhang et al. [94] ont reporté que l'oxyde de lanthane (La₂O₃) est plus actif et sélectif en N₂ dans la réduction de l'oxyde nitrique par le méthane que les catalyseurs MgO et Li/MgO ; la sélectivité en N₂ sur La₂O₃ est proche de 100%, et en plus la présence d'oxygène dans le mélange réactionnel exalte la vitesse de réduction de l'oxyde nitrique.

D'après la littérature, les oxydes mixtes ont montré des activités intéressantes dans la réduction des NO_x. Amin et al. [98] ont montré que la présence de ZrO₂ augmente l'activité de CeO₂ et de Cu(4)/Ag(1)/CeO₂ (4 et 1 sont les pourcentages massiques) dans la réduction de NO par C₃H₆ ; une conversion maximale de NO de 89% est atteinte à 400°C sur le catalyseur Cu(4)/Ag(1)/CeO₂(75)-ZrO₂(25). Les meilleurs performances du catalyseur Cu(4)/Ag(1)/CeO₂(75)-ZrO₂(25) ont été expliquées par la forte interaction métal-support et la réductibilité plus élevée que présentent ce catalyseur et ceci en activant davantage C₃H₆ pour

réduire sélectivement NO ; en outre la présence de ZrO_2 diminue significativement l'effet inhibiteur de la vapeur d'eau.

L'équipe de Siffert [99] a publié une revue concerne les catalyseurs efficaces pour HC-SCR. Ils ont déduit que les catalyseurs les plus actifs pour HC-SCR devraient avoir des sites acides, une phase active comme le cuivre, le cobalt, l'argent ou un mélange de métaux. Pour une faible désactivation, ils doivent contenir des métaux nobles tels que le platine, le rhodium ou l'étain.

Aissat et al. [100] ont étudié l'effet de Cs et de Cu sur les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de zirconium et sur les propriétés catalytiques des solides correspondants dans l'oxydation du toluène en présence de NO_x en tant qu'agent oxydant. Les catalyseurs Cs_x-Cu_y / ZrO_2 à faible teneur en Cs ont été très actifs dans cette réaction ; les espèces de Cu(II) dispersées en interaction avec Cs sont responsables à la fois de l'activité catalytique et de la transformation du NO en NO_2 avant l'oxydation du toluène.

Une série d'oxydes mixtes Mg(Cu)-AlFe dérivée de composés hydrotalcites a été préparée et testée vis-à-vis de l'oxydation catalytique du propène et de l'élimination simultanée du propène et des NO_x . Les résultats obtenus ont montré d'une part que la meilleure activité dans l'oxydation catalytique du propène est obtenue sur $Cu_2Mg_2Fe_2$ calciné à $500^\circ C$ en raison de la meilleure dispersion des espèces de cuivre dans cet échantillon et d'autre part que la meilleure activité dans l'élimination simultanée du propène et du NO est obtenue sur les catalyseurs à faibles teneurs en cuivre et en fer [101].

Peu de travaux ont été reportés sur la réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures sur les matériaux mésoporeux [102-104].

Dans la réduction catalytique sélective de NO par C_3H_6 Pt/SBA-15 a montré une activité remarquable à $140^\circ C$ donnant des conversions simultanées de 80% et 87% respectivement de NO_x et de C_3H_6 ainsi qu'une bonne stabilité. L'influence de la teneur de Pt, la concentration en O_2/C_3H_6 et de l'ajout de l'aluminium dans la SBA-15 a été étudiée. Il a été trouvé que la quantité optimale de Pt dans la SBA15 est de 0,5% (pourcentage massique), qu'une concentration élevée d' O_2 et de C_3H_6 favorisent l'élimination du NO et que l'incorporation d'Al dans la SBA-15 améliore les performances catalytiques, ce qui a été attribué à l'augmentation de l'acidité de la surface du catalyseur suite à l'insertion de l'aluminium tétraédrique dans la charpente de la SBA-15 [104].

Les catalyseurs recherchés doivent remplir les conditions suivantes [105] :

- stabilité hydrothermique à haute température.
- une activité catalytique à des températures les plus basses possibles,
- une sélectivité en N_2 ,
- une résistance à l'empoisonnement par le soufre ou par l'eau
- un coût compétitif.

Au cours de notre travail de thèse, des catalyseurs à base d'argent supporté sur CeO_2 mésoporeux et Co_3O_4 mésoporeux ont été préparés par plusieurs méthodes et testés dans l'oxydation du propène et dans la réduction sélective de NO par le propène. Les résultats de la littérature concernant la réduction des NO_x sur les catalyseurs à base d'argent sont donc développés dans le paragraphe suivant.

I.6. Les catalyseurs à base d'argent:

I.6.1. L'argent en catalyse :

L'argent métallique est un élément qui a eu depuis très longtemps une grande importance, il est utilisé dans divers domaines : la joaillerie, la fabrication de pièces de monnaie, la photographie (grâce aux propriétés de photosensibilité de ses sels), la fabrication de matériel électronique [106], dans le milieu médical [107] etc...

Il y'a un domaine où ce métal joue un rôle très important, c'est celui de la catalyse, grâce à ses qualités comme métal noble (configuration électronique $[Xe] 4d^{10} 5s^1$) : l'activité élevée à basse température (entre $150^\circ C$ et $350^\circ C$) [108], la tolérance élevée à la vapeur d'eau et au soufre [83]. Son coût plus faible en comparaison avec d'autres métaux nobles comme l'or, le platine, le palladium etc... incite les chercheurs à l'utiliser dans diverses réactions catalytiques.

Le comportement des catalyseurs à base d'argent dans la réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures est différent d'après les études reportées dans la littérature [98, 108-128].

Parmi les différents systèmes catalytiques proposés pour le SCR des NO_x par des hydrocarbures, les catalyseurs Ag/alumine sont des matériaux parmi les plus étudiés dans cette réaction, ils présentent une activité et une sélectivité en N_2 élevées vis-à-vis de la réduction des oxydes d'azote [119]. Deng et al.[118] ont montré que l'utilisation de Ag/ Al_2O_3 comme catalyseur a donné une conversion complète du NO lorsque l'éthanol est utilisé comme réducteur, dans une plage de température de $350^\circ C$ - $450^\circ C$.

Meunier et al.[127] ont étudié la réduction catalytique sélective du NO par C_3H_6 en présence d'un excès important d' O_2 sur $\gamma-Al_2O_3$, 1.2% $Ag/\gamma-Al_2O_3$ et 10% $Ag/\gamma-Al_2O_3$. Les matériaux $\gamma-Al_2O_3$ et 1.2% $Ag/\gamma-Al_2O_3$ (à faible teneur en argent) ont présenté une bonne conversion en N_2 alors que l'échantillon à teneur élevée en Ag a produit de manière prédominante du N_2O . Les auteurs de cette étude ont proposé le mécanisme représenté sur la Figure I.8. La formation de NO_2 au cours du SCR- C_3H_6 de NO sur $\gamma-Al_2O_3$ n'est pas obtenue par oxydation de NO avec O_2 , mais par la formation d'organo-nitrites suivie par leurs décompositions et oxydation. A faible teneur en Ag, le rôle promoteur de l'argent, présent à l'état oxydé, sur l'activité pour la production de N_2 est attribué à la plus grande vitesse de formation des NO_x adsorbés ((Ad- NO_x) à la surface de Ag^+ . Ces espèces inorganiques Ad- NO_x réagissent davantage avec le réducteur pour former divers composés organo- NO_x . En particulier, des composés organo-nitro et organo-nitroso et/ou leurs dérivés (par exemple isocyanate, cyanure, amines et NH_3) sont suggérés pour réagir avec NO, ou l'organonitrite et/ou son dérivé NO_2 pour donner N_2 (Figure I.8.A).

A forte teneur en argent, le mécanisme proposé (Figure I.8.B) implique la dissociation du NO et la recombinaison en N_2 des atomes d'azote adsorbés ou encore la combinaison d'un N (ads) et d'une molécule de NO (ads) pour donner l'oxyde nitreux (N_2O).

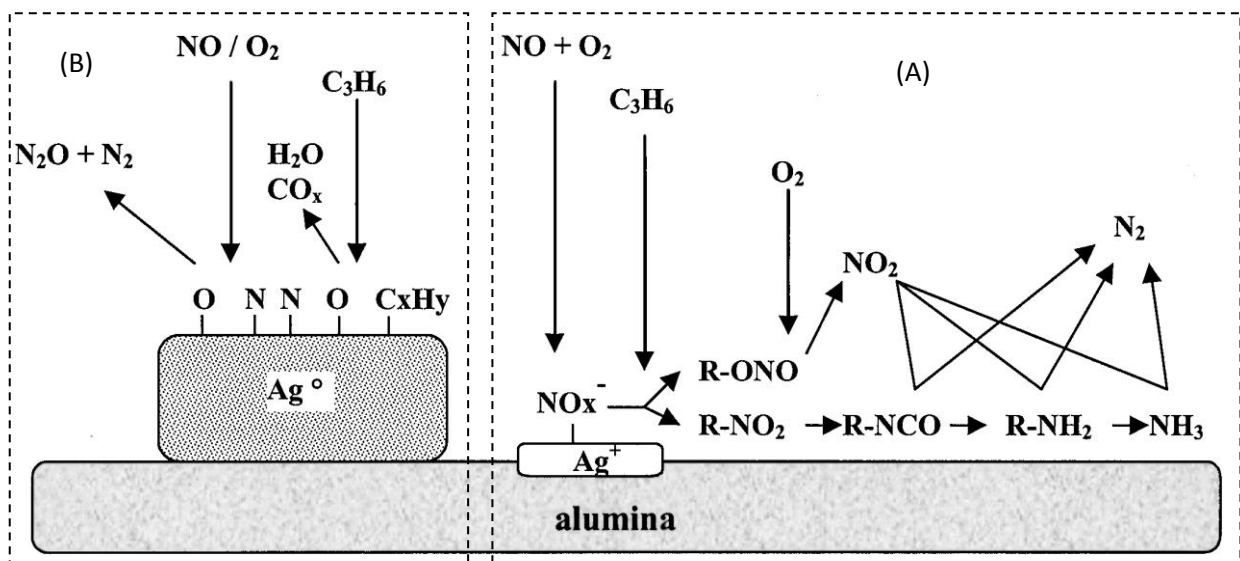


Figure I.8. Mécanisme réactionnel de la réduction de NO par C_3H_6 sur les catalyseurs $Ag/\gamma-Al_2O_3$ à faible teneur en Ag (A) et à teneur élevée en Ag (B) [127].

I.6.2. Les paramètres influençant l'activité catalytique des matériaux à base d'argent :

Plusieurs paramètres influent sur l'activité catalytique lorsque ce métal est utilisé: la taille des particules, état d'oxydation, la méthode de préparation des catalyseurs, la teneur en argent, la nature et l'interaction avec le support, la dispersion des sites actifs sur l'interface du support, ces paramètres sont liés à la forme des catalyseurs, d'autres paramètres peuvent intervenir dans la réaction de réduction catalytique sélective des NOx comme la nature de l'agent réducteur, la présence de SO₂, la présence d'hydrogène, la présence de la vapeur d'eau et la présence de O₂.

a) *Les paramètres liés à la forme des catalyseurs:*

L'argent formé à la surface d'un support peut être sous forme d'argent métallique (Ag⁰), d'ions isolés (Ag⁺, Ag²⁺), de clusters (Ag_n^{x+}), ou d'oxyde d'argent (Ag₂O, AgO) [129].

Des études [111, 130] ont prouvé que la nature et la taille des espèces d'argent influent énormément sur l'activité catalytique des solides dans la réduction des NOx.

Pârvulescu et al. [130] ont reporté que les performances catalytiques des catalyseurs Ag/alumine dans la réduction de NO par H₂ ou CO sont corrélés à la concentration des espèces Ag⁺, ils ont cependant noter qu'il est nécessaire d'avoir un rapport optimal Ag⁰/Ag⁺, le rapport optimal dépend fortement des conditions de synthèse.

He et al. [111] et E.F. Iliopoulou et al. [123] ont également reporté que Ag⁺ est l'espèce active des catalyseurs Ag/alumine dans la réduction de NO par divers réducteurs.

L'effet de la teneur en argent sur l'activité catalytique d'Ag/Al₂O₃/cordiérite pour la réduction sélective du NO par l'éthanol a été étudié par Popovych et al. [112]. Ils ont montré que l'activité des catalyseurs argent-alumine dépend non seulement de la teneur, mais aussi de la concentration de l'argent à la surface. Une conversion élevée de NO, environ 100%, est obtenue lorsque la concentration de l'argent en surface est égale à 0,09-0,13 mg/m², les espèces actives étant Ag⁺ et les clusters Ag_n^{x+}.

Luo et al. [113] ont étudié l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs Ag-Al₂O₃ sur leur activité dans la réduction catalytique sélective des NOx par le propène en présence d'oxygène. Ils ont reporté que le matériau Ag-Al₂O₃ préparé par la méthode sol-gel est plus actif que ceux préparés par imprégnation et co-précipitation. Les performances catalytiques ont été attribuées à l'effet synergique de la surface BET, la distribution des pores,

la dispersion des espèces Ag sur le support, la morphologie et la valence des espèces Ag dans le catalyseur.

Les matériaux Ag/Al₂O₃, synthétisés par imprégnation humide, semi-humide et sèche ont été étudiés par Dang et al. dans la réduction catalytique des NO_x par l'éthanol [118]. Les catalyseurs Ag/Al₂O₃ préparés par imprégnation par voie humide et semi-humide se sont révélés les plus performants. Sur ces catalyseurs les espèces d'argent ont été oxydées et fortement dispersées sur la surface de Al₂O₃ en formant des entités Ag-O-Al actives [131].

Les catalyseurs Ag/ alumine ont été testés dans la réduction catalytique sélective (SCR) de NO_x par divers réducteurs (C₃H₆, CH₄ et CO). Le C₃H₆ a montré la meilleure activité de réduction, CO et CH₄ donne respectivement une activité nulle et limitée [123]. Iliopoulou et al. [123] ont testé divers agents réducteurs C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, 1-C₄H₈ et 1,3-C₄H₆ et ont montré que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone ou l'utilisation d'hydrocarbures insaturés améliorent la réduction du NO, 1-C₄H₈ étant le meilleur réducteur de la série testée. Shimizu et al. [117] ont étudié les performances de de-NO_x et la tolérance au SO₂ du catalyseur Ag/Al₂O₃ pour la réduction catalytique sélective du NO par les hydrocarbures (HC-SCR) et en présence de H₂ (H₂-HC-SCR) en utilisant 10 types d'hydrocarbures Et₂O, ETBE, EtOH, 1-propanol, 2-propanol, t-butanol, 1-propanal, acétate d'éthyle, acétone, C₃H₈. Parmi les divers réducteurs testés, Et₂O est le plus efficace pour obtenir une activité de-NO_x élevée pour HC-SCR et H₂-HC-SCR. Pour tous les réducteurs, l'activité de-NO_x dans le domaine de basse température est exaltée en présence de H₂, l'amélioration de l'activité étant plus élevé pour C₃H₈; ce résultat a été expliqué par le fait que H₂ favorise l'activation oxydante de l'alcane en intermédiaires hydrocarbonés partiellement oxydés. En outre les auteurs de cette étude ont montré que l'utilisation des réducteurs oxygénés et la présence de H₂ augmentent la tolérance au SO₂.

D'autres chercheurs ont également montré que la présence d'hydrogène dans le mélange réactionnel exalte l'activité en conversion des NO_x et celle des hydrocarbures [132].

Un nombre considérable de chercheurs ont exploré l'effet de la concentration d'oxygène sur l'activité catalytique dans la conversion des NO_x en N₂. Jen et al.[133] ont reporté que la conversion des NO_x augmente sur le catalyseur 2%Ag-Al₂O₃ préparé par imprégnation lorsque la concentration d'oxygène dans le mélange réactionnel augmente de 1,5 à 10%. Luo et al. [113] ont reporté que la conversion des NO_x sur le catalyseur Ag-Al₂O₃ préparé par sol-gel augmente avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le domaine des basses températures et diminue dans le domaine des hautes températures.

I.7. Conclusion :

Les Composés Organiques Volatils (COV) et les oxydes d'azote (NOx) sont les principaux polluants atmosphériques, dont les émissions deviennent de plus en plus préoccupantes et réglementées. Parmi les différentes solutions envisagées pour éliminer ces polluants dans l'air: l'oxydation totale des COV et la réduction sélective des NOx par les hydrocarbures suivant des procédés catalytiques semblent être les plus prometteuses car une conversion chimique des COV et des NOx en produits non toxiques, le dioxyde de carbone, l'eau et le diazote, avec une faible consommation d'énergie est possible.

Il ressort de cette étude bibliographique d'une part que les catalyseurs à base d'argent sont très prometteurs dans la dépollution de l'air et d'autre part que le choix du support, la méthode de préparation et la teneur en argent peuvent avoir un impact très important sur les performances des catalyseurs à base d'argent dans le traitement de la pollution de l'air.

Ce travail concerne la mise au point de catalyseurs nanostructurés à base d'argent supportés sur oxydes mésoporeux (CeO_2 et Co_3O_4) présentant un potentiel dans la dépollution de l'air. Notons que l'utilisation des oxydes mésoporeux permet de conjuguer d'une part les propriétés spécifiques de chacun des oxydes et d'autre part les avantages d'une mésostructure.

Références

- [1] MEDD en collaboration avec ATMO. Les polluants en questions, l'air que nous respirons.
- [2] AIR PARIF. Les différents polluants et leur évolution, (2010), <http://www.airparif.asso.fr/pollution/differents-polluants>.
- [3] M. A. GOMEZ-GARCIA. Absorption réduction des NOx provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW métal supportés, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, (2004).
- [4] L. SERVEAU. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues, CITEPA, (2015).
- [5] Climate Change 2014 Synthesis Report Summary for Policymakers, IPCC, (2014).
- [6] A. F. COSSERON. Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels, thèse de doctorat, Université Haute-Alsace, (2012).
- [7] A. HAUPAIS. Combustion dans les moteurs Diesel, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique.
- [8] M. DJEDIANE. Influence de la variation de la température de combustion dans un moteur Diesel sur les émissions de polluants (NOx et suies), International Journal of Biological and Chemical Sciences. **8** (2014) 1955-1961.
- [9] R. VERTENUEIL. Connaissance des moteurs Diesel, fvb-ffc Constructiv, (2012).
- [10] Y. B. ZELDOVICH. Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. Acta Physicochim, **21** (1946) 577-625.
- [11] I. CAPLAIN. Emission of endergulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars, Atmospheric environment, **40**, (2006) 5945-5966.
- [12] G. KARAVALAKIS. Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles, Atmospheric Environment, **43** (2009) 1745-1752.
- [13] D. PILLOT. Émissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules, Rapport final, Convention ADEME n° 03 66 C0040.
- [14] A. A. SAWANT. Real-world emissions of carbonyl compounds from in-use heavy-duty diesel trucks and diesel Back-Up Generators (BUGs) ,Atmospheric Environment, **41** (2007) 4535-4547.
- [15] JP. A. NEEFT. Diesel particulate emission control, Fuel Processing Technology, **47** (1996) 1-69.
- [16] Mise en œuvre de la stratégie mondiale de la sante pour tous d'ici l'an 2000 : deuxième évaluation et huitième rapport sur la situation sanitaire mondiale, OMS, (1992).
- [17] AJ.COHEN. US Cohort studies of air pollution and lung cancer. Eurocancer, (2003) 349-350.

- [18] P. S. CELIGNY. Recombinant interferon alfa-2b combined with a regimen containing doxorubicin in follicular lymphoma, *NEJM*, **329**(1993) 1608-1614.
- [19] C. A. POPE III. Lung cancer, cardiopulmonary and long term exposure to fine particulate air pollution, *JAMA*, **287**(2002) 1132-1141.
- [20] K. BOUSSOUARA. étude des émissions polluantes et des moyens de dépollution dans les moteurs à combustion interne, thèse de doctorat, Université de Constantine, (2010).
- [21] E.P. TREMBLAY. Quand l'auto qui tue autrement Pollution de l'air : les pluies acides, *Protection de l'environnement: Pollution de l'air*, 147-625-FE, (2011).
- [22] H. LE TREUT. L'effet de serre : Allons-nous changer le clima, (2009).
- [23] R.K. PACHAURI. A, Bilan 2007 des changements climatiques : rapport de synthèse, OMM, (2007).
- [24] JEAN MARC. Quels sont les gaz à effet de serre ?, Manicore, (2007).
- [25] WMO. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2013, N°10, (2014).
- [26] OMM. Nouveaux records pour les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, N° 980, (2013).
- [27] R.K. PACHAURI. Changements climatiques 2014, Cinquième Rapport du GIEC, Rapport de synthèse, (2014).
- [28] Le Comité 21 Le Club France Développement durable Solutions COP21, COP21-Paris Climat 2015, (2015).
- [29] Programme national de réduction des émissions de polluants atmosphériques : adopté en application de la directive n°2001/81/ce du 23 octobre 2001, (2007).
- [30] Centre d'études des tunnels, calcul des émissions de polluants des véhicules automobiles en tunnel, (2012).
- [31] W. LANGEN. Projet d'avis sur la proposition de règlement du parlement européen et du conseil établissant des normes de performance en matière d'émission pour les voitures particulière neuves dans le cadre de l'approche intégrée de la communauté visant à réduire les émissions d CO₂ des véhicules légers. COM/2007/0856 final – COD 2007/0297.
- [32] Y. RENEME. Post-traitement catalytique des gaz de combustion de moteurs thermiques fonctionnant au gaz naturel in Molécules et Matière Condensée, thèse de doctorat l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (2011).
- [33] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 24. Dècret exècutif n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril (2006) règlementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle.
- [34] S. BELHOCINE, rationalisation de la consommation de carburants, Une loi pour les véhicules importés prochainement, MIDI, N° 825 Jeudi 26 novembre (2009).
- [35] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 46. Loi n° 01-14 du 29 Joumada El Oula 1422 correspondant au 19 aout (2001) relative l'organisation, la sécurité et la police de la circulation routière.

- [36] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE. Décret N° 88-06 du 19 Janvier (1988) fixant les règles de la circulation routière.
- [37] A. OUYAHIA. Décret exécutif n° 04-381 du 15 Chaoual 1425 correspondant au 28 novembre (2004) fixant les règles de la circulation routière.
- [38] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 68. Décret exécutif n° 03-410 du 10 Ramadhan 1424 correspondant au 5 novembre (2003) fixant les seuils limites des émissions des fumées, des gaz toxiques et des bruits par les véhicules automobiles.
- [39] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 78. Décret exécutif n° 07-390 du 3 Dhou El Hidja 1428 correspondant au 12 décembre (2007) fixant les conditions et modalité d'exercice de l'activité de commercialisation de véhicules automobiles neufs.
- [40] H. BOUKHILAT. Evaluation des gains énergétiques et des émissions évitées lors de la mise en place d'une nouvelle organisation des déplacements avec étude de cas, mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2011).
- [41] D. F. SHRIVER. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, (2006).
- [42] PICHARD. Seuils de Toxicité Aiguë Monoxyde d'Azote (NO). Unité d'Expertise des Substances Chimiques (ETSC) Direction des Risques Chroniques, (2004).
- [43] R. MRAD. étude de la dégradation catalytique simultanée de NO_x/COV sur des oxydes mixtes à base de cuivre et de fer, thèse de doctorat, thèse de doctorat, l'Université du littoral côte d'opale, (2016).
- [44] A. AISSAT. élimination catalytique simultanée de composés organiques volatils (COV) et de particules carbonées en présence d'oxydes d'azote (NO_x), thèse de doctorat, l'Université du littoral côte d'opale, (2011).
- [45] H. BOSCH. Formation and control of nitrogen oxides, *Catalysis Today*, **2** (1988) 369 – 379.
- [46] A. FRITZ. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**(1997) 1-25.
- [47] F. JANSSEN. Emission control from stationary sources. In: *Environmental Catalysis*. Imperial College Press, **21**(1999) 293-234.
- [48] G. GABORIT. Les émissions d'ammoniac et de gaz azotés à effet de serre en agriculture, CORPEN, (2006).
- [49] M.C. DRAKE. Calculations of NO_x formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH₄/air flames, *Combustion Science and Technology*. **75** (2007) 261-285.
- [50] S. NARAYAN. Superequilibrium O concentrations and prompt NO formation in laminar premixed methane-air flames, *Combustion Science and Technology*, **139** (1998) 159-171.
- [51] R.J. CATTOLICA. OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames, *Symposium (International) on Combustion*, **18** (1981) 415-416.
- [52] C.P. FENIMORE. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Symposium (International) on Combustion*, **13** (1972) 373–380.

- [53] S. MAHMOUDI. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass. *Biomass Bioenergy*, **34** (2010) 1393-1409.
- [54] S. PREAU. Bonnes pratiques bas-NO_x pour chaudières à biomasse, (2013).
- [55] CITEPA. Mesures secondaires de réduction des émissions de NO_x, (2015).
- [56] Réduction des NO_x - traitement primaire : adapter la combustion, *énergie plus* n°275 du 15 novembre, (2001).
- [57] J. P. POUILLE. Combustion Diesel. ENSPM, (2002).
- [58] M. DIABY. compréhension des mécanismes de formation de dépôts en fond de première gorge de piston de moteurs diesel, thèse de doctorat, l'école polytechnique, (2009).
- [59] Réduction des NO_x - traitement mixte : le reburning (ou recombustion), *énergie plus* n°275 du 15 novembre, (2001).
- [60] N. MIYOSHI. SAE Technical Paper 950809, (1995).
- [61] W.S. EPLING. Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. **46** (2004) 163-245.
- [62] Y. N. JAFFRÉ. Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote, thèse de doctorat, l'école centrale de Lyon, (2010).
- [63] A. FLURA. Réduction sélective catalytique des NO_x par des Composés oxygènes, 2011, thèse de doctorat, l'Université de Poitiers, (2011).
- [64] M. KANG. Novel MnO_x catalysts for NO reduction at low temperature with ammonia, *Catalysis Letters*, **106** (2006) 1-2.
- [65] M.H.KIM. A commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst used at an NH₃-SCR deNO_x process in an oil-fired power plant: cause of an increase in deNO_xing and NH₃ oxidation performances at low temperatures, *Research on Chemical Intermediates*, **37** (2011) 1333-1344.
- [66] J. GIESHOFF. Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications, SAE Technical Paper, **189** (2000) 6-9.
- [67] C. ENDERLE. Bluetec Diesel Technology - Clean, Efficient and Powerful, SAE Technical Paper, **1182** (2008) 14-17.
- [68] T. JOHNSON. Diesel emission control in review. SAE Technical Paper, **69** (2008) 14-17.
- [69] T. JOHNSON. CORNING, Future Perspectives on Diesel Emission Control, (2007).
- [70] M. DEVADAS. Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **86** (2005) 347-354.
- [71] P. MIQUEL. Réduction catalytique des NO_x par les hydrocarbures sur des catalyseurs à base de perovskites: application à la dépollution de moteur Diesel, thèse de doctorat, Université de Lille, (2009).
- [72] P. GRANGER. Traitement catalytique des NO_x dans les effluents gazeux industriels, Fiche catalyse n° 46, (2004).
- [73] S. BENAÏSSA. New Nanosilver/Ceria Catalyst for Atmospheric Pollution Treatment, *Nano*, **10** (2015) 1-7.

- [74] P. LE CLOIREC. Les composés organiques volatils dans l'environnement, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris (1998).
- [75] H. AZZI. Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [76] Z. M HU. Oxidation mechanism of propylene on an Ag surface: dipped adcluster model study. *Surface Science*, **401** (1998) 371-391.
- [77] K. BENDAHOU. The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene, *Applied Catalysis A: General*, **351** (2008) 82–87.
- [78] Z. BAILICHE. Nanocast ordered Mesoporous Ceria as Support for Highly Active Gold Catalysts for Toluene total Oxidation, *International Journal of Chemistry*, **34** (2013) 1131-1137.
- [79] F. HAMIDI. Total oxidation of toluene over gold supported on mesoporous ferrisilicates materials, *Int. J. Environment and Pollution*, **58** (2015) 187-196.
- [80] Z. BAILICHE. Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [81] A. ABOUKAÏS. A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs), *Materials Chemistry and Physics*, **177** (2016) 570–576.
- [82] M. TOMATIS. Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review, **2016** (2016) 1-15.
- [83] A. VILLANUEVA. Réduction catalytique du NO par le propylène sur les pérovskites LaCr_{1-x}Cu_{x3} et LaGa_{1-x}Cu_{x3}, thèse de Doctorat, Université de Laval, (2007).
- [84] M. IWAMOTO. Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **41**(1990) 17-19.
- [85] W. HELD. Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas, SAE Technical Paper 900496 (1990).
- [86] F. WITZEL. Reaction Studies of the Selective Reduction of NO by Various Hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, **149** (1994) 229-237.
- [87] R. BURCH. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, **3** (1994) 295-318.
- [88] M. SUZUKI. CVD of silica on a palladium-loaded zeolite: a method of cancelling activity retardation by water vapor in the reduction of NO, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21** (1998) 541-547.
- [89] H.-Y CHEN. Promoted Fe/ZSM-5 catalysts prepared by sublimation: de-NO_x activity and durability in H₂O-rich streams, *Catalysis Letters*, **50** (1998) 125-130.
- [90] E. KIKUCHI. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere, *Catalysis Today*, **22** (1994) 73-86.

- [91] H.K. SHIN. Selective catalytic reduction of NO by ethene in excess oxygen over platinum ion-exchanged MFI zeolites, *Catalysis Today*, **26** (1995) 13-21.
- [92] Y. KINTACHI. Selective reduction of nitrogen oxide with hydrocarbons over solid acid catalysts in oxygen-rich atmospheres, *Catalysis Letters*. **6** (1990), 239-244.
- [93] V. ZUZANIUK. Differences in the Reactivity of Organo-Nitro and Nitrito Compounds over Al₂O₃-Based Catalysts Active for the Selective Reduction of NO_x, *Journal of Catalysis*, **202** (2001) 340-353.
- [94] X. ZHANG. NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, **4** (1994), 237-256.
- [95] Y. OKAMOTO. Physicochemical characterization of Fe/ZrO₂ catalysts for NO-CO reaction, *Journal of Catalysis*, **192** (2000)412-422.
- [96] A.A. NIKOLOPOULOS. Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts, *Catalysis Today*, **54** (1999) 439-450.
- [97] H. ZHOU. NO reduction by propane over monolithic cordierite-based Fe/Al₂O₃ catalyst: Reaction mechanism and effect of H₂O/SO₂, *Fuel*, **182** (2016) 352–360.
- [98] S. AMIN. SCR of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂ over Cu/Ag/CeO₂-ZrO₂ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, **113** (2005) 13–25.
- [99] R. MRAD. Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR), **504** (2015) 542–548.
- [100] A. AISSAT. VOCs removal in the presence of NO_x on Cs–Cu/ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today* **176** (2011) 120– 125.
- [101] R. MRAD. Élimination simultanée des COV et des NO_x sur des oxydes de Mg, Cu, Al et Fe, dérivés de composés hydrotalcites, *Lebanese Science Journal*, **16** (2015) 127-134.
- [102] R.T. YANG. Fe³⁺ Exchanged Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 Molecular Sieves for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃, *Journal of Catalysis*, **172** (1997) 488-493.
- [103] R. LONG. Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen, *Catalysis Letters*. **52** (1998), 91-96.
- [104] X. LIU. Characterization and performance of Pt/SBA-15 for low-temperature SCR of NO by C₃H₆, *Journal of Environmental Sciences*, **25** (2013) 1023–1033
- [105] B. GUAN. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust, *Applied Thermal Engineering*, **66** (2014) 395–414.
- [106] S. HIRANO. Preparation of Bi-2223 bulk composed with silver-alloy wire, *Physica C: Superconductivity*, **392** (2003) 458-462.
- [107] H.Q. JIANG. Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, **93** (2004) 1411-1422.
- [108] N. O. POPOVYCH. Selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) with oxygenates and hydrocarbons over bifunctional silver–alumina catalysts: a review, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **52** (2016) 133-151.

- [109] A. MUSI. On the Characterisation of Silver Species for SCR of NO_x with Ethanol, *Catalysis Letters*, **128** (2009) 25-30.
- [110] S. KAMEOKA. Selective catalytic reduction of NO_x with CH₃OH, C₂H₅OH and C₃H₆ in the presence of O₂ over Ag/Al₂O₃ catalyst: Role of surface nitrate species, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2** (2000) 367-372.
- [111] H. HE. Precipitable silver compound catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol, s.l: *Applied Catalysis A*, **375** (2010) 258-264.
- [112] N. POPOVYCH. Selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃/cordierite: Effect of the surface concentration of silver, *Catalysis Today*, **191** (2012) 38-41.
- [113] Y. LUO. Influence of preparation methods on selective catalytic reduction of nitric oxides by propene over silver–alumina catalyst, *Catalysis Today*, **95** (2004) 797-803.
- [114] D. YOUNG YOON. DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst by n-dodecane: Effect of calcination temperature, *Applied Catalysis B*, **101** (2011) 275-282.
- [115] G.A. KONIN. Cu, Co, Ag-containing pillared clays as catalysts for the selective reduction of NO_x by hydrocarbons in an excess of oxygen, *Topics in Catalysis*, **16** (2001) 1–4.
- [116] N. AMIN. SCR of NO_x by C₃H₆: comparison between Cu/Cr/CeO₂ and Cu/Ag/CeO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, **222** (2004) 100–106.
- [117] K. SHIMIZU. Effects of hydrogen and oxygenated hydrocarbons on the activity and SO₂-tolerance of Ag/Al₂O₃ for selective reduction of NO, *Applied Catalysis B: Environmental* **71** (2007) 80–84.
- [118] H. DENG, Water Effect on Preparation of Ag/Al₂O₃ Catalyst for Reduction of NO_x by Ethanol, *The Journal of Physical Chemistry C*, (just accepted) (2016).
- [119] L. STROM. Selective Catalytic Reduction of NO_x over Alumina-Supported Silver and Indium during Lean Operation, thèse de doctorat, Chalmers University Of Technology, Suède (2016).
- [120] N. BOGDANCHIKOVA. On the nature of the silver phases of Ag/Al₂O₃ catalysts for reactions involving nitric oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36** (2002) 287-297.
- [121] K. SHIMIZU. Reductive Activation of O₂ with H₂-Reduced Silver Clusters as a Key Step in the H₂-Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with C₃H₈ over Ag/Al₂O₃, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 950-959.
- [122] M. C. KUNG. Lean NO_x catalysis over alumina-supported catalysts, *Topics in Catalysis* **10** (2000) 21–26.
- [123] E.F. ILIOPOULOU. Ag/alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x using various reductants, *Applied Catalysis A: General*, **274** (2004) 179–189.
- [124] S. ROY. Catalysis for NO_x abatement, *Applied Energy*, **86** (2009) 2283–2297.
- [125] V.HOUEL. Fuel effects on the activity of silver hydrocarbon-SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **73** (2007) 203–207.
- [126] L.-E. LINDFORS. Silver/alumina catalyst for selective catalytic reduction of NO_x to N₂ by hydrocarbons in diesel powered vehicles, *Topics in Catalysis*, **28** (2004) 185-189.

- [127] F.C. MEUNIER. Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO by Propene over Alumina and Silver–Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, **25** (1999) 493-505.
- [128] K. SHIMIZU. Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, **30** (2001) 151-162.
- [129] D. CHEN. TPD and TPSR studies of formaldehyde adsorption and surface reaction activity over Ag/MCM-41 catalysts, s.l: *Colloids and Surfaces A*, **379** (2011) 136-142.
- [130] V. I. PÂRVULESCU. Sol–gel-entrapped nano silver catalysts-correlation between active silver species and catalytic behavior, *Journal of Catalysis*, **272** (2010) 92–100.
- [131] H. DENG. Discerning the Role of Ag–O–Al Entities on Ag/ γ -Al₂O₃ Surface in NO_x Selective Reduction by Ethanol, *Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 3132-3142.
- [132] B. WICHTERLOVÁ. An in situ UV–vis and FTIR spectroscopy study of the effect of H₂ and CO during the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over a silver alumina catalyst, *Journal of Catalysis*, **235** (2005) 195–200.
- [133] H. JEN. Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and support, *Catalysis Today*, **42** (1998) 37-44.

CHAPITRE II :
**Préparation des catalyseurs à
base d'argent supportés sur
oxyde mésoporeux et
Techniques expérimentales**

II.1.Synthèse des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux :

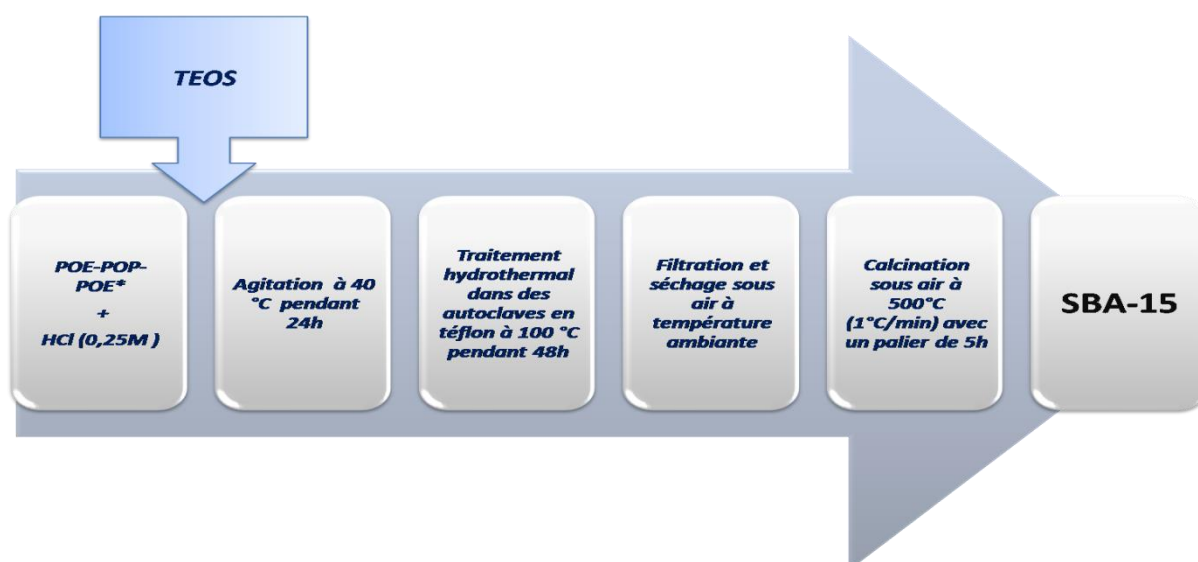
II.1.1. Produits utilisés :

Tableau II. 1. Caractéristiques des différents produits chimiques

<i>Produits</i>	<i>Fournisseurs</i>	<i>Pureté</i>
Acide chlorhydrique (HCl)	CHEMOFARMA	37%
Tetraethylorthosilicate (TEOS)	Aldrich	98%
Nitrate de cérium [Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O]	FLUKA	99%
Nitrate de cobalt [Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O]	FLUKA	98%
Nitrate d'argent AgNO ₃	FLUKA	≥ 99%
L'urée (CH ₄ ON ₂)	Riedel- de Haen	95%
le citrate trisodium dihydraté	FLUKA	99%

II.1.2. Synthèse de la SBA-15 :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao [2]. La synthèse se fait selon le protocole de la figure II.1.



POE-POP-POE*: poly(oxyde d'éthylène)₂₀-poly(oxyde de propylène)₇₀-poly(oxyde d'éthylène)₂₀.

Figure II.1. Protocole de synthèse du matériau SBA-15 [2].

II.1.3. Synthèse des oxydes mésoporeux CeO₂ et Co₃O₄:

La synthèse des oxydes mésoporeux CeO₂ et Co₃O₄ par la méthode « Hard template » en utilisant la SBA-15 comme agent structurant se fait selon le protocole de la Figure II.2 [1]

Le lavage avec NaOH (2M) sert à détruire la SBA-15.



Figure II.2. Protocole simplifié de synthèse des oxydes mésoporeux par la méthode hard template [1].

II.1.4. Préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde mésoporeux :

II.1.4.1. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde par Imprégnation à humidité naissante (WI) :

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure II.3. La quantité de nitrate d'argent a été choisie de façon à obtenir des rapports massiques de 1 et 4% ; ces matériaux sont nommés respectivement 1%Ag/oxyde (WI) et 4%Ag/oxyde (WI).

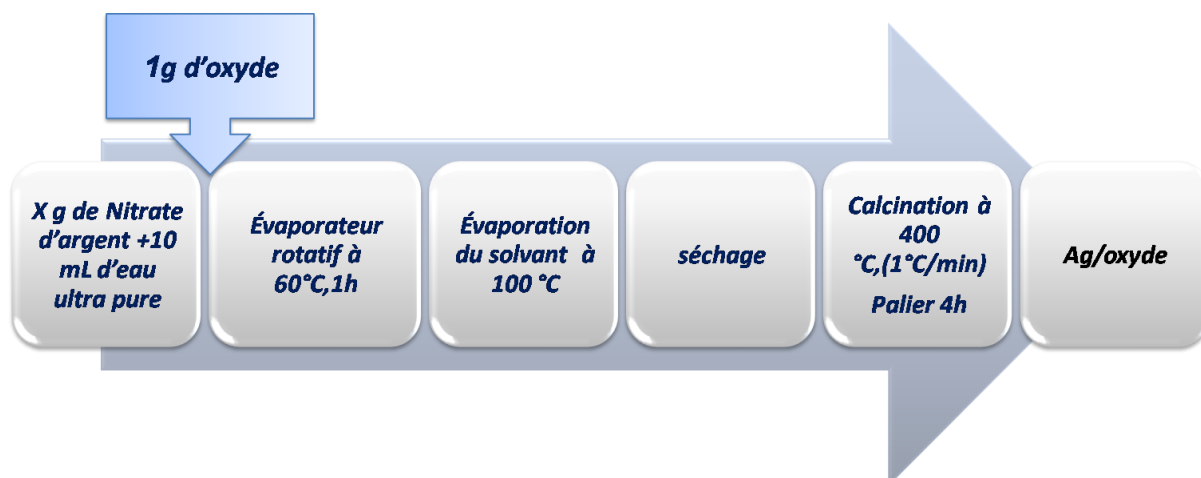


Figure II.3 : Protocole de synthèse des catalyseurs Ag/oxyde par Imprégnation à humidité naissante.

II.1.4.2. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde par déposition–précipitation à l'urée (DPU):

Cette méthode de préparation consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support. Le protocole de synthèse a été mis au point par Tsubota et al.[3] pour préparer des catalyseurs à base d'or. Les matériaux 1 et 4%Ag/oxyde mésoporeux (1% et 4 % correspondent au pourcentage massique en argent) sont synthétisés par la même méthode en utilisant comme agent précipitant l'urée en large excès, le nitrate d'argent comme source d'Ag et CeO₂ et Co₃O₄ comme supports (Figure II.4).

Les matériaux obtenus sont nommés 1%Ag/oxyde (DPU) et 4%Ag/oxyde (DPU).

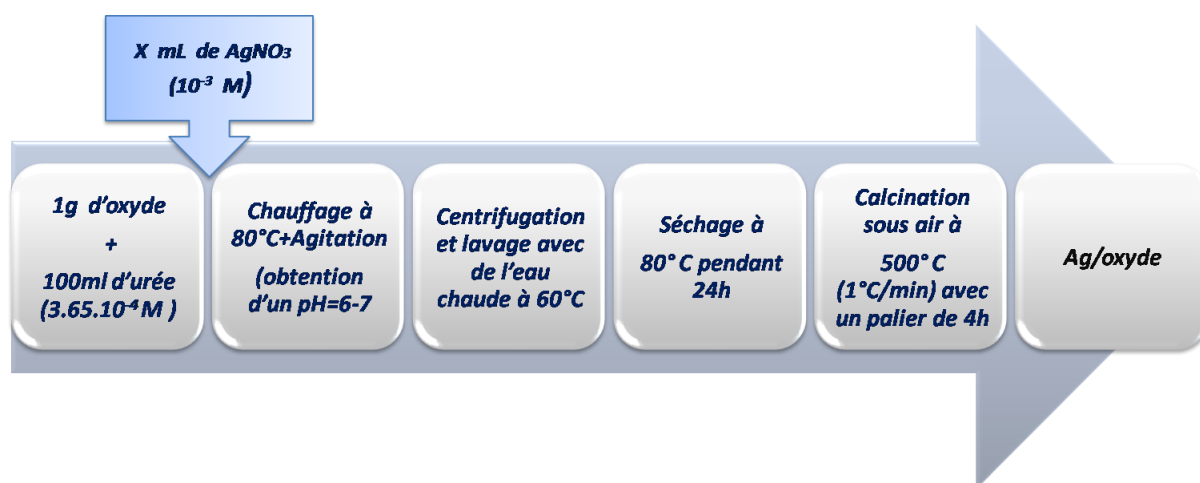


Figure II.4. Protocole de synthèse des catalyseurs Ag/oxyde par déposition–précipitation à l'urée [3].

II.1.4.3. Préparation des catalyseurs Ag/oxyde par imprégnation en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC):

Les nanoparticules d'Ag dispersées sur des oxydes mésoporeux ont été préparées par un procédé chimique simple développé par Naik et al.[4] (Figure II.5). Les matériaux obtenus sont nommés 1%Ag/oxyde (IRC) et 4%Ag/oxyde (IRC).

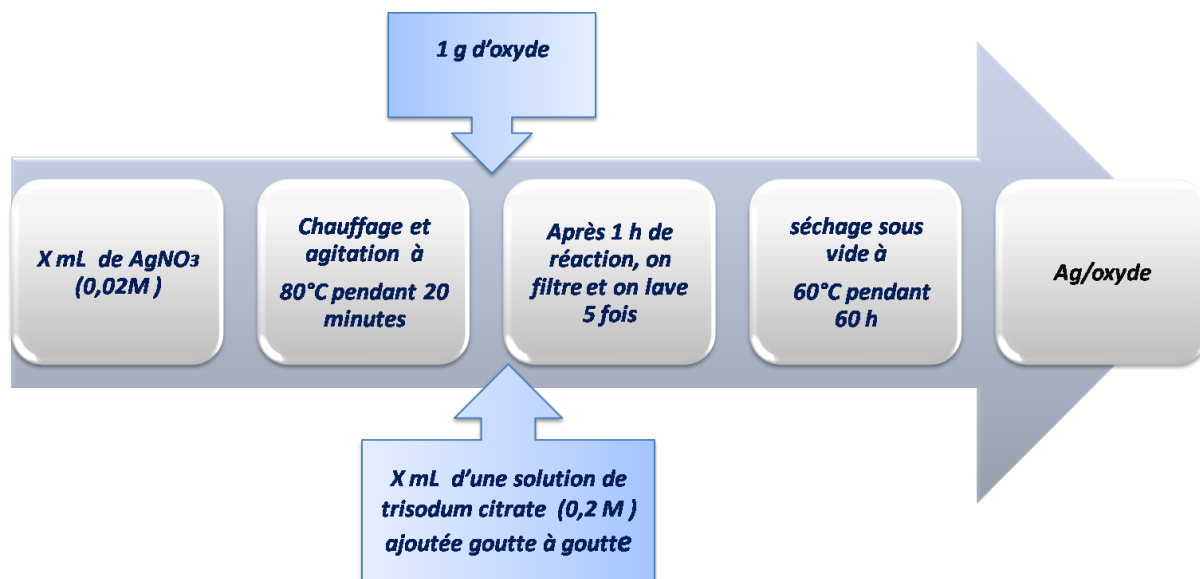


Figure II.5. Protocole de synthèse des catalyseurs Ag/oxyde en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC) [4].

II.2. Techniques de caractérisation :

- ✓ Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :
- ✓ Diffraction des Rayons X (DRX).
- ✓ Adsorption d'azote.
- ✓ Réduction en Température Programmée.
- ✓ Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).
- ✓ Oxydation du propène.
- ✓ Réduction des NO_x en présence du propène comme agent réducteur.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

II.2.1.1. Principe :

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X émis par une source fixe sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support (figure II.6). Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg [5]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

- θ (°) : angle de diffraction
- d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl)
- λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X
- n (nombre entier) : ordre de diffraction.

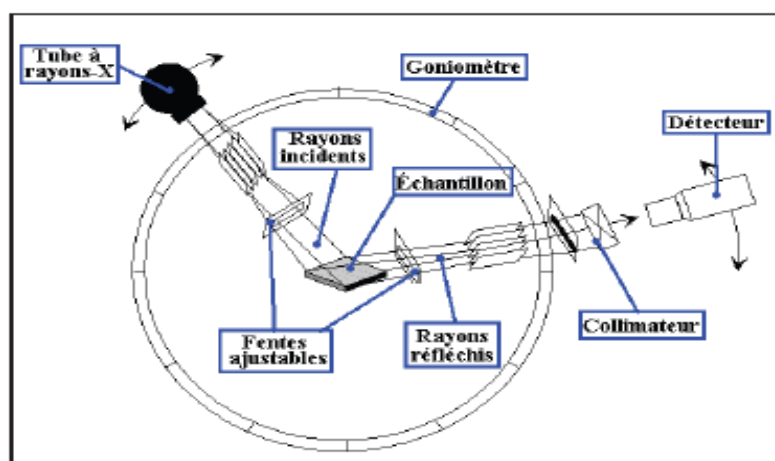


Figure II. 6 : Schéma de l'installation de l'appareillage DR-X[5]

II.2.1.2. Appareillage et modes opératoires :

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle (Figure II.7). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2 s. Les analyses ont été effectuées à l'université d'Oran.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est déposée sur un porte échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus [6].



Figure II. 7. Diffractomètre D5005 (Bruker)[6].

II.2.2. L'adsorption d'azote(BET) :

L'adsorption-désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

La quantité d'azote physisorbée à température constante ($\approx 77\text{K}$) [7] à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donnent des renseignements sur la nature et la forme de la porosité.

Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller il existe 5 types d'isothermes de physisorption [8]; cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 [9] dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI. La figure II.8 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées:

- ✓ L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

- ✓ L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

- ✓ Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares: elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible: on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- ✓ L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.9). Différentes formes de pores leur sont associées [9].

La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2.

Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.

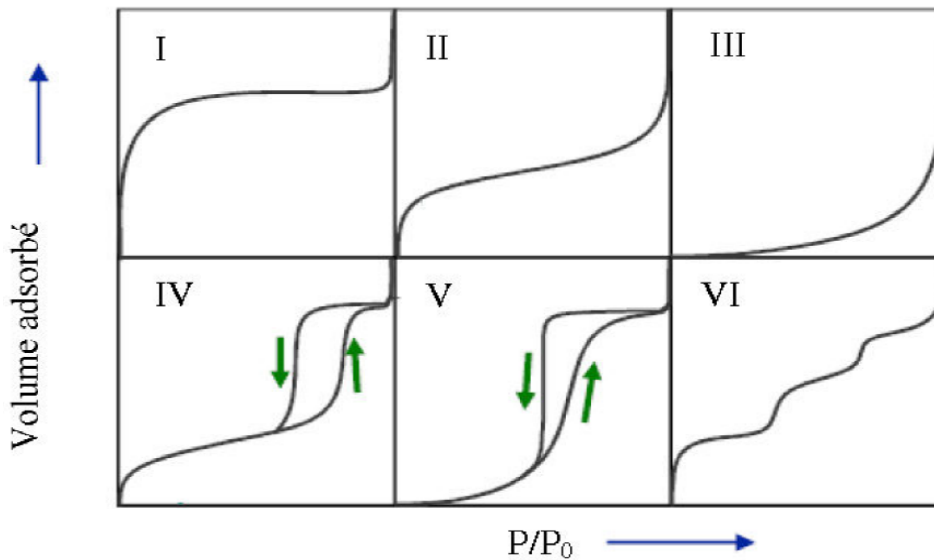


Figure II. 8. Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption [9].

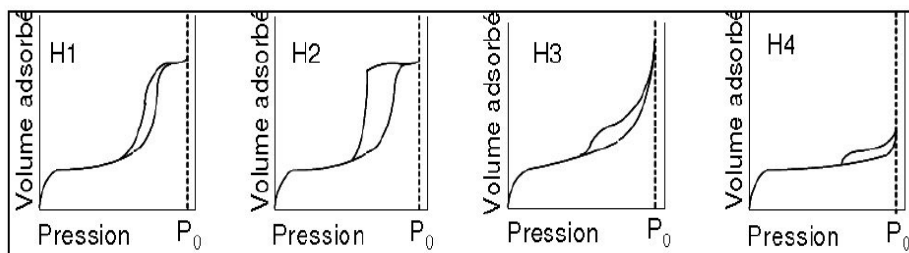


Figure II.9 : les 4 types de boucles d'hystérésis [9].

II.2.2.1. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [8].

Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux, le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET.

$$\frac{P}{[V (P_0 - P)]} = \left[\frac{1}{(V_m \cdot C)} \right] + \left[\frac{(C-1)}{(V_m \cdot C)} \right] \frac{P}{P_0}$$

- P : Pression d'équilibre
- P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure
- V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P
- V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat
- C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α ($\alpha=(C-1)/(V_m.C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta=1/V_m.C$). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de $V_m = 1/(\alpha+\beta)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- M : masse de la solide analysée
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² pour N₂)
- N : nombre d'Avogadro
- V_M : volume molaire 22414 cm³/mol

Dans le cas de l'azote, l'équation précédente devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m$$

II.2.2.2. Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme [10] en convertissant la valeur du volume adsorbé à $p/p_0 = 0,97$ (exprimée en cm³.STP.g⁻¹) en cm³.liquide⁻¹ à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{liq} = \rho_{gaz} \cdot V_{ads} / \rho_{liquide} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{ads}$$

- P : masse volumique de l'azote à l'état physique mentionné en indice
- V_{ads} : volume d'azote en cm³ STP.g⁻¹
- V_{liq} : volume d'azote en cm³ liquide.g⁻¹

II.2.2.3. Appareillage et modes opératoires :

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (Figure. II. 10). L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure et est mis dans la partie « A », il subit un dégazage sous vide à 250 °C, pendant deux heures et trente minutes. Ensuite, la cellule est placée dans la partie « B » pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide. Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui

contient l'échantillon et l'analyse est lancée ; le temps de l'analyse dépend de la nature de chaque matériau, ainsi que de la masse introduite dans la cellule.

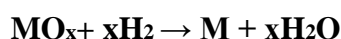


Figure II. 10. Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.

II.2.3. Réduction en Température Programmée (RTP) :

II.2.3.1. Principe de la RTP :

En présence d'un agent réducteur, un oxyde peut se réduire en formant principalement de l'eau et un oxyde d'état d'oxydation plus faible. Si les conditions opératoires le permettent, la réduction peut être totale :



Dans le cas où le degré d'oxydation du métal est supérieur à 1, la réduction totale peut se dérouler en plusieurs étapes (généralement une étape par degré d'oxydation).

La RTP consiste aussi à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la RTP ainsi que la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide [11]. Cette analyse est très intéressante quand le matériau est utilisé dans des réactions catalytiques d'oxydo-réduction.

II.2.3.2. Appareillage et modes opératoires :

L'analyse RTP est réalisée sur un système AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA à Dunkerque (France), Le dispositif est composé d'un système de gaz contrôlé par des débitmètres massiques, d'un four muni d'un thermocouple, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (zéolithes ou tamis moléculaire), d'une "station nulle" qui permet de calibrer la consommation d'hydrogène et d'un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector – TCD).

L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme de U. L'analyse se déroule en trois étapes distinctes :

Tout d'abord, un prétraitement à 150°C sous un flux d'argon (30 mL.min⁻¹) est réalisé dans le but d'éliminer l'eau physisorbée (activation du solide). Ensuite, l'étape de réduction se fait de la température ambiante jusqu'à 900°C, à raison de 5°C.min⁻¹ sous un flux d'hydrogène dans l'argon (30 mL.min⁻¹ du mélange 5% H₂/Ar). Le calibrage se fait après la fin de l'expérience toujours avec le mélange de 5% d'hydrogène dans l'argon.

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD) :

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux, elle permet de caractériser l'état de valence, la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs [12] et le domaine de la taille des oxydes de métaux. Dans le cas de composés propres aux métaux de transition, le passage d'un niveau fondamental à un niveau excité d'une orbitale 3d incomplète est alors observable, de même les transferts de charge métal-oxygène sont mis en évidence lorsque ces composés sont des oxydes [13].

Cette méthode d'analyse a comme avantages : l'utilisation de faibles quantités de substances à analyser et peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides. Dans le cas des solides poudreux ou de pâteux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

a) Réflexion diffuse [10]:

Lorsque la lumière constituée d'ondes électromagnétiques arrive sur un milieu homogène, une partie de celle-ci est réfléchie, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis (Figure II.11). La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance

diffuse (Rd) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

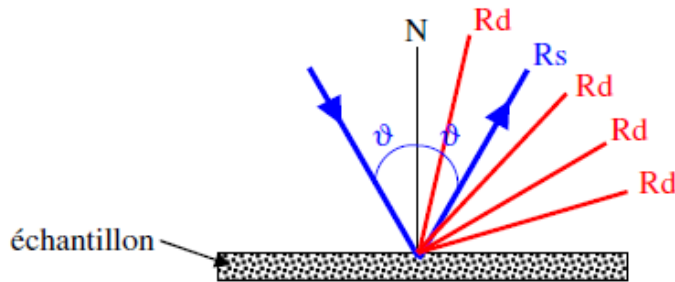


Figure II.11 : les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd)

II.2.4.1. Appareillage et modes opératoires :

L'analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des solides a été effectuée sur un appareil Cary-5000 de VARIAN équipé d'une chambre de réflexion diffuse « Harrick ».

Le spectrophotomètre utilisé est à double faisceau et double monochromateur. Cet instrument couvre une plage spectrale allant de 175 à 3300 nm et équipé de 3 lampes :

- ✓ Deutérium : ultraviolet
- ✓ Tungstène : visible et proche infrarouge
- ✓ Mercure : contrôle des longueurs d'ondes

et de deux détecteurs :

- ✓ tube photomultiplicateur : ultraviolet et visible
- ✓ détecteur photoconducteur de PbS refroidi par effet Peltier: proche infrarouge.

Un système d'atténuation du faisceau de référence permet de mesurer les signaux extrêmement faibles. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 200 à 800 nm avec une accumulation de 0,1 s et une vitesse d'acquisition de 600 nm.min⁻¹, la largeur de la fente est fixée à 2 nm. Une pastille de PTFE (polytétrafluoréthylène) a été utilisée pour la mesure de la ligne de base.

II.2.4.2. La résonance du plasmon de surface :

Lorsque des particules métalliques sont soumises à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que leur taille : $\lambda \gg \Theta_{\text{particules}}$, tous les électrons libres de la bande de conduction de ces particules subissent le même champ (Figure II.12) et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la

fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface qui se traduit par une bande d'absorption.

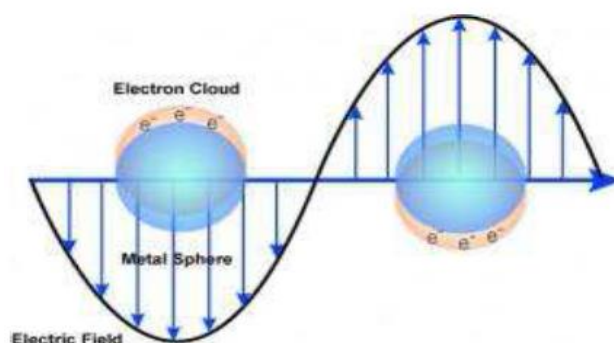


Figure II.12: Interaction d'une nanoparticule sphérique avec une onde électromagnétique ($\varnothing_{\text{particules}} \ll \lambda$).

Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent. La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que le milieu environnant [14-16].

II.2.4.3. Déconvolution :

La méthode de déconvolution est utilisée pour résoudre les sous-bandes enfouies dans le spectre, où la somme du nombre optimal de sous-bandes est nécessaire pour faire correspondre parfaitement la forme originale du spectre.

Plusieurs logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux [17]. L'une des méthodes connues utilise le PeakFit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie.

Le PeakFit mène à détecter, séparer et à quantifier les pics présents sur chaque spectre.

Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic.

Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussian.

II.3. Tests catalytiques:

Dans le but d'obtenir des catalyseurs performants pour une future application industrielle, il est important de se placer dans des conditions de mélanges de COV/NOx. L'élimination de ces polluants de manière simultanée doit être une solution prometteuse. Pour cette raison nous allons donc étudier tout d'abord l'oxydation totale du propène, ensuite la réduction catalytique des NOx en utilisant le propène comme agent réducteur.

II.3.1. Tests d'oxydation totale du propène :

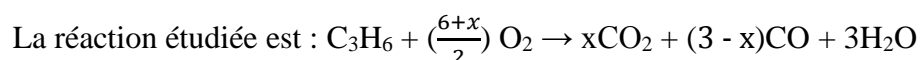
II.3.1.1. Description du montage expérimental et mode de fonctionnement:

Les performances des catalyseurs ont été évaluées dans la réaction d'oxydation totale du propène. Cette molécule a été choisie comme molécule sonde, car les alcènes sont présents dans la plupart des rejets automobiles et industriels.

Le système catalytique pour l'oxydation du propène ainsi que pour la réduction des NOx est divisé en trois parties :

- Alimentation des gaz: dans cette première partie s'effectue le mélange air-propène. Les gaz sont introduits avec un débit déterminé et contrôlé par des débitmètres massiques digitaux (Brooks) pilotés par ordinateur (mélangeur et régulateur de débit équipé par une buse sonique).

Réaction : le mélange réactionnel arrive au catalyseur qui se trouve sur le fritté d'un réacteur en Pyrex en forme U, lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut réguler la température.



$$\text{Avec } 0 \leq x \leq 3$$

Deux thermocouples (type K) sont utilisés : l'un est placé dans le four, et est relié à un régulateur. Il permet de mesurer la température du four et la vitesse de montée en température. L'autre est introduit dans le puits thermométrique du réacteur en Pyrex et est relié à un afficheur permettant de lire avec précision la température du lit catalytique.

- Analyse : dans cette partie s'effectue l'analyse des gaz en sortie. Celle-ci s'effectue à l'aide d'une micro Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) VARIAN CP-4900 constituée de deux modules distincts couplés à un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Un module est constitué d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur. Le

premier module (tamis moléculaire) est équipé d'une colonne qui permet la séparation de CO, O₂ et N₂. Le second module (poraplot Q) permet de séparer le CO₂ et les hydrocarbures légers (jusqu'à 3 atomes de carbones). La partie analyse est équipée d'un ordinateur pour le traitement des résultats.

Les différentes parties de ce montage sont reliées par des tubes et raccords en acier inoxydable (1/8), des téés, écrous-alliance-bague, vannes 2 voies, 3 voies, 4 voies, vannes anti-retour, réducteurs union inox de diamètre (1/4-1/8), raccordement tube/réacteur et une trappe d'eau.

Le fonctionnement de ce montage repose sur le bon calibrage de la CPG, ce qui permet par la suite de bien calculer le taux de conversion du propène ainsi que la sélectivité en CO₂.

Le test catalytique se déroule en deux étapes. Tout d'abord, le catalyseur préalablement calciné est prétraité sous air (2 L.h⁻¹) à 150°C avec une montée en température de 2°C/min, pendant une heure pour enlever l'eau physisorbée et le réactiver. L'étape de prétraitement est schématisée dans la figure II.13.

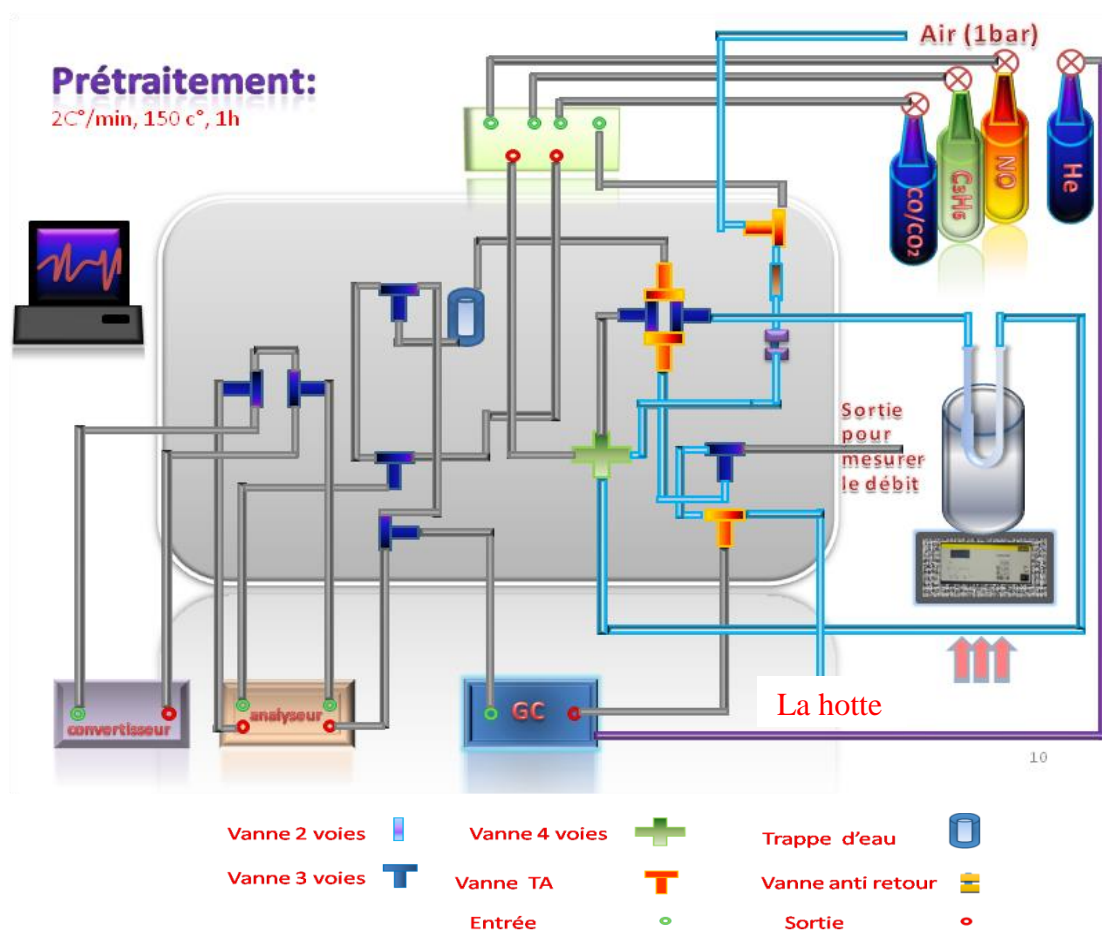


Figure II.13 : Schéma du montage expérimental du test catalytique d'oxydation du propène (Etape de prétraitement).

Parallèlement, le mélange « propène + air » est envoyé directement vers la chromatographie phase gaz pour être analysé. Cette étape d'analyse à blanc servira de référence lors du calcul de la conversion du COV (obtention de C_0) (figure II.14).

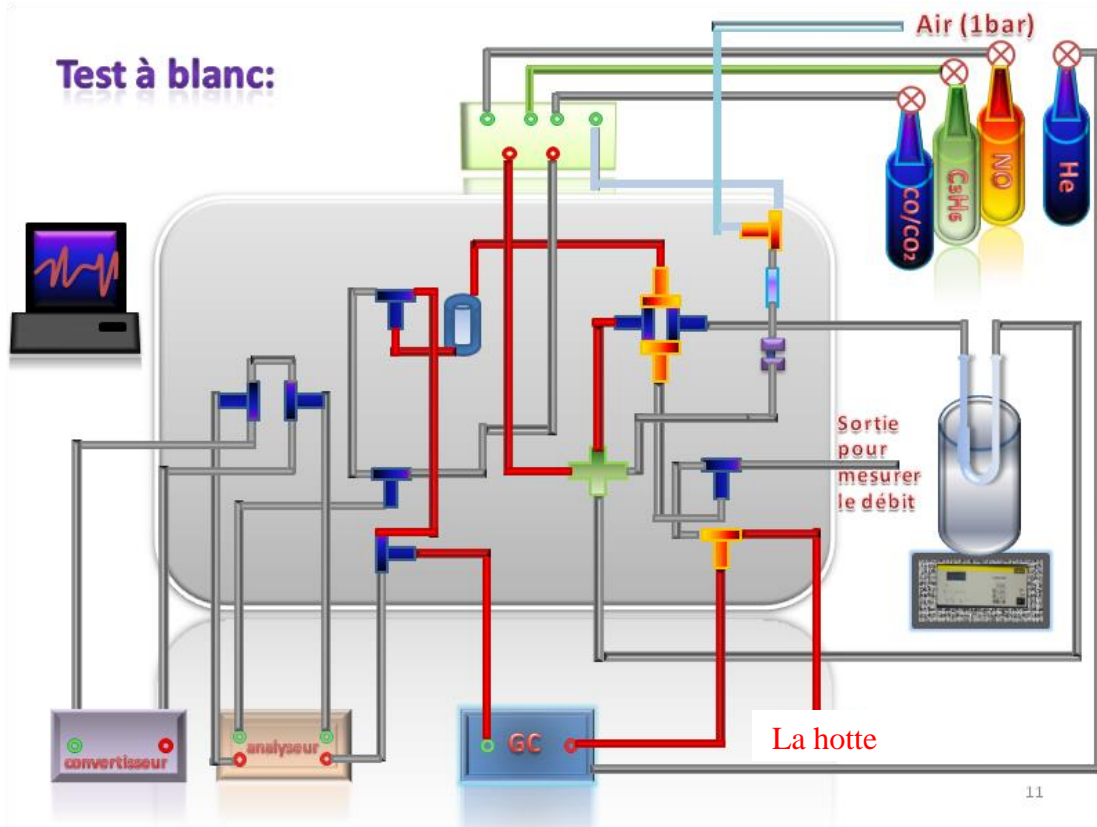


Figure II.14 : Schéma du montage expérimental du test catalytique d'oxydation du propène (Analyse à blanc).

Dans l'étape du test catalytique, le mélange propène-air traverse le catalyseur qui est chauffé avec une montée en température de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante jusqu'à 400°C . Les produits de la réaction sont ensuite injectés dans la micro-GC. Chaque injection s'effectue en 100 ms grâce à un injecteur chauffé à 60°C pour le tamis et à 80°C pour la PPQ. L'analyse des gaz dure 180 s. Les analyses chromatographiques s'effectuent à température constante (60°C pour le module 1, 80°C pour le module 2). (Figure II.15).

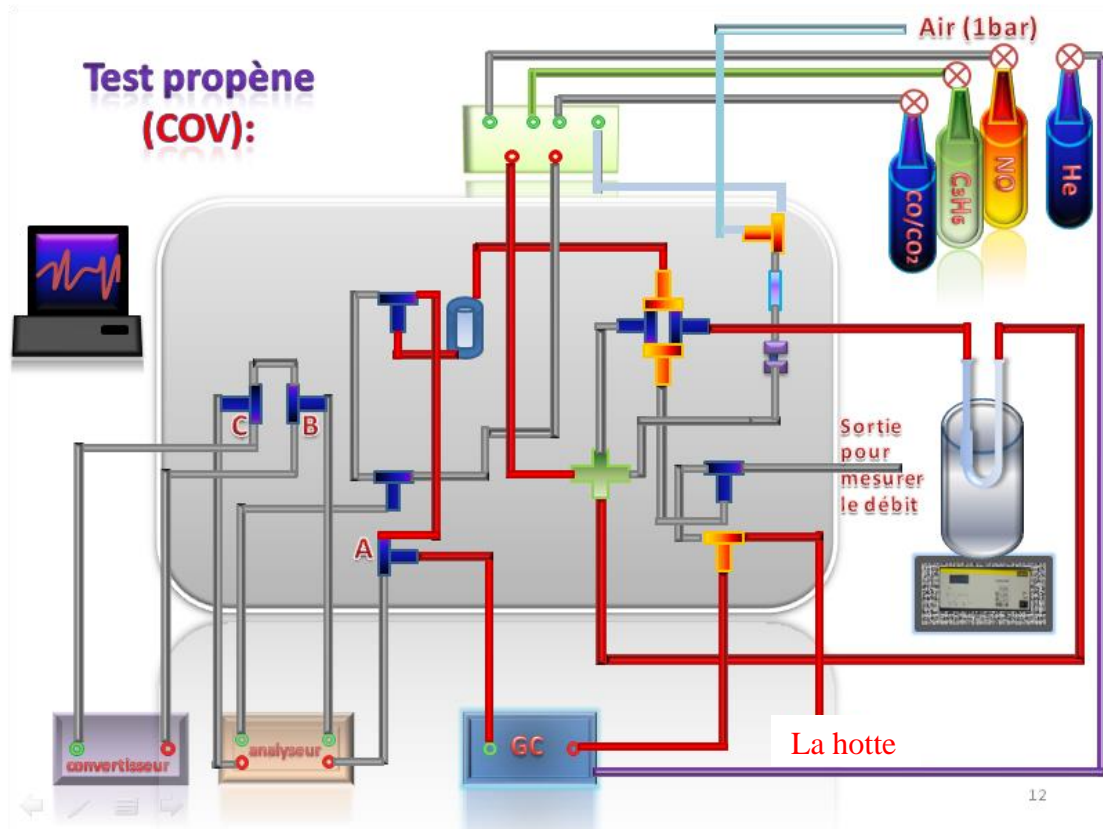


Figure II.15 : Schéma du montage expérimental du test catalytique d'oxydation du propène.

II.3.1.2. Conditions opératoires et traitement des résultats :

Le mélange envoyé « propène+air » à un débit total de 100 mL/min, il est composé d'une concentration de 6000 ppm en propène et de l'air (1 bar) d'un débit de 50 mL/min.

Dans la première étape (figure II.13), 100 mg de catalyseur ont été prétraités pendant une heure, à 150°C avec une montée de 2°C/min. Cette étape d'activation, est suivie par le test catalytique (figure II.15) où le mélange «propène + air » traverse le catalyseur qui est chauffé à 400°C avec une montée de 2°C/min.

L'activité du catalyseur est évaluée par la mesure du taux de conversion (en %) d'un réactif R (dans notre cas le propène) en produits P, ce paramètre ainsi que la sélectivité en CO₂ sont déterminés pour chaque injection en CPG lors de la réaction catalytique (une injection correspondant à une température de réaction précise).

- *Le taux de conversion :*

$$TC_{\text{propène}} = \frac{\%(\text{C}_3\text{H}_6)_0 - \%(\text{C}_3\text{H}_6)_t}{\%(\text{C}_3\text{H}_6)_0}$$

où $\%(C_3H_6)_0$ correspond au pourcentage du propène dans le mélange réactionnel à l'entrée du test catalytique et $\%(C_3H_6)_t$ correspond au pourcentage du propène dans le mélange réactionnel à la sortie du test à l'instant t.

L'activité des catalyseurs est souvent évaluée au moyen des taux de conversion obtenus à des températures pour lesquelles 50% du propène sont convertis. La T_{50} est choisie pour la comparaison de l'activité catalytique de différents solides.

- **La sélectivité :**

Les produits de la réaction obtenus dans notre cas sont l'eau, le CO_2 , il faut noter que le CO n'a jamais été détecté (sous les limites de détection).

La sélectivité du catalyseur en CO_2 (en %) est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Sélectivité en } CO_2 = \frac{\%CO_2}{\%CO + CO_2} * 100$$

- **La vitesse spécifique V :**

La vitesse spécifique V d'une réaction catalytique est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{Spécifique}} = \frac{TC * F}{m}$$

– TC représente le taux de conversion du propène (%) ;

– F représente le flux du propène en mols^{-1} .

– m représente la masse du catalyseur en g.

Étant donné que nous avons toujours travaillé avec le même flux du propène et la même masse de catalyseur, les taux de conversion seront directement comparables.

- **La vitesse volumique horaire :**

La vitesse volumique horaire, également connue sous le nom de vitesse spatiale, est définie comme étant le volume de charge par unité de volume de lit catalytique et par heure (VVH) [18].

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge} (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume de lit catalytique} (\text{m}^3)} = \frac{Q}{m/\rho}$$

Q = débit volumique du mélange réactionnel par m^3h^{-1}

ρ = masse volumique apparente du lit catalytique

m = masse du lit catalytique (100 mg)

La VVH est généralement utilisée dans l'industrie pour décrire les conditions de fonctionnement des réacteurs catalytiques à lit fixe ou agité. Dans nos expériences, la VVH vaut environ 60000 h^{-1} .

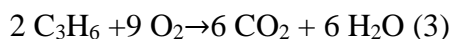
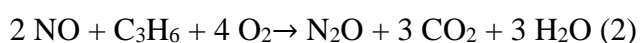
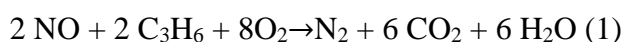
II.3.2. Tests d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément :

II.3.2.1. Le montage et les conditions expérimentales du test catalytique d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément :

Le choix de faire une élimination d'un mélange de gaz simultanément (propène+NOx) est lié d'une part au but de se rapprocher de certaines conditions industrielles et automobiles (gaz d'échappement), et d'autre part d'étudier l'influence de la présence du propène qui est utilisé comme agent réducteur des NOx.

Le mélange réactionnel composé de 6000 ppm propène et de 1000 ppm de NO dilué dans l'azote et de l'air (1 bar) pour obtenir un débit total de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le système ne permettait pas de travailler à des concentrations plus faibles. La quantité de catalyseur utilisé pour la réaction est de 100 mg.

Les réactions impliquées dans la réduction sélective des NOx par le propène sont les suivantes [19]:



Le montage catalytique est équipé d'un système de vannes (vannes E et F) qui permet de choisir le chemin suivi par le mélange réactionnel, soit faire la réaction d'oxydation du propène soit la réduction des NOx en présence du propène. La figure II.16. schématise le principe du fonctionnement du test catalytique d'oxydation et de réduction des NOx simultanément.

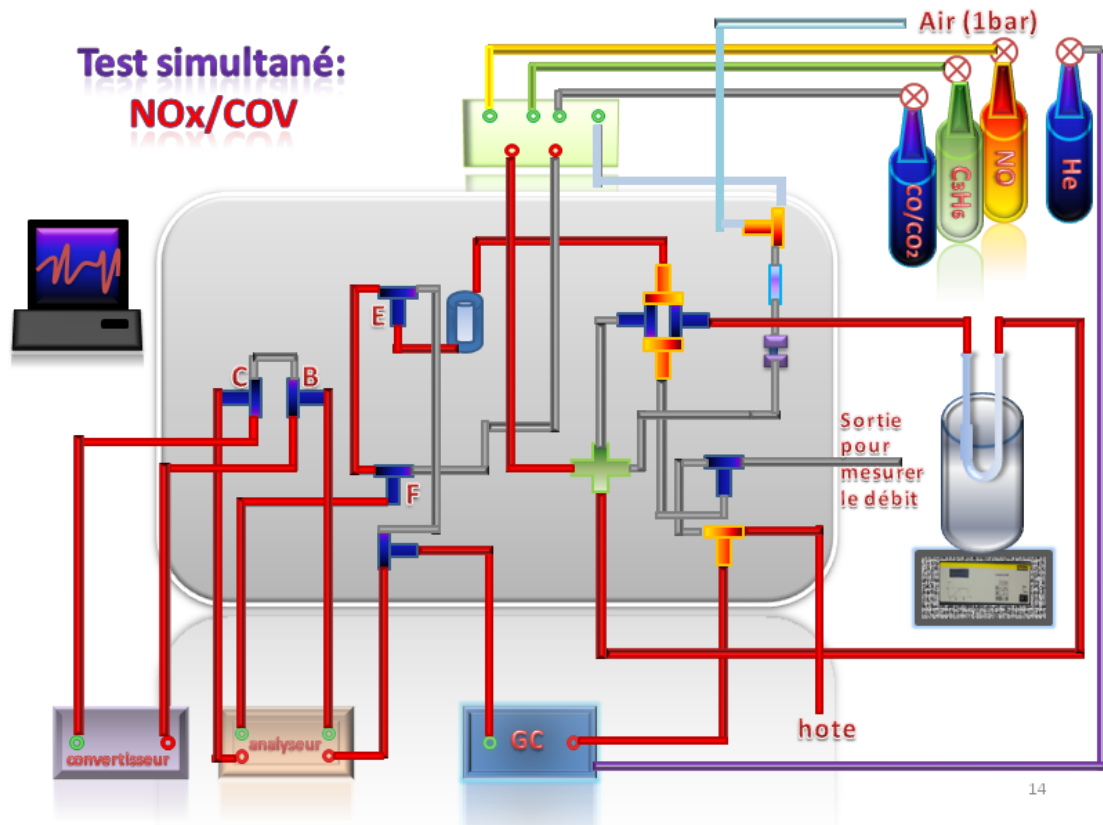


Figure II.16 : Schéma du montage expérimental du test catalytique d'oxydation et de réduction des NOx simultanément.

Le catalyseur a subi une étape d'activation sous air à 150°C pendant 1h (2°C/min), ensuite il est soumis à une montée en température de 1°C/min⁻¹ jusqu'à 400°C en présence du mélange réactionnel. Le test catalytique se déroule à la pression atmosphérique.

L'analyse des gaz a été réalisée sur des analyseurs infrarouge non dispersifs de la marque SERVOMEX, modèle Xentra 4900. L'infrarouge analytique permet l'identification et le dosage non destructif de composés. Cet appareil ne permet pas d'obtenir un spectre mais il est prévu pour quantifier un ou plusieurs composés. Dans notre cas, il s'agit de NO (ppm), CO (%) et CO₂ (%).

La mesure de NO₂ se fait indirectement à l'aide d'un convertisseur NO₂→ NO de la marque BÜNOx (BÜHLER Technologies) (figure II.17). De ce fait, les composés NOx = NO₂ + NO peuvent être mesurés directement et le composé NO₂ indirectement grâce à la mesure du NO.

La valeur de la conversion maximale d'oxydes d'azote est déterminée au cours du test catalytique, quand la concentration en NOx est minimale dans le flux réactionnel à la sortie du réacteur.

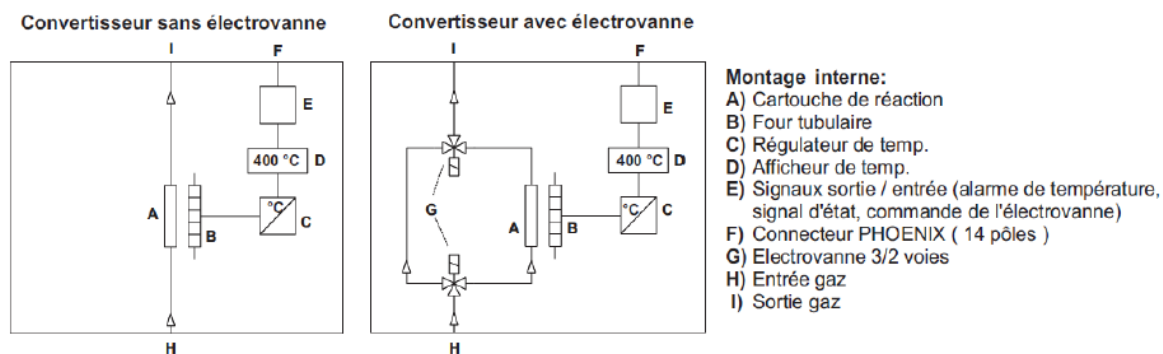


Figure 17 : Schéma des composés internes d'un convertisseur BÜNO_x NO₂ → NO [11].

II.4.Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons décrit d'une part les différents protocoles permettant la mise au point des catalyseurs synthétisés au cours de ce travail de thèse et les différentes techniques de caractérisation utilisées permettant de suivre leurs évolutions structurales et texturales en fonction de la stratégie de synthèse et la teneur en argent, et d'autre part les montages des tests catalytiques permettant la mise en œuvre des catalyseurs synthétisés dans l'oxydation du propène et dans la réduction des NO_x par le propène.

Références

- [1] D. ZHAO. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279** (1998) 548-552.
- [2] W. YUE. Synthesis of Porous Single Crystals of Metal Oxides via a Solid-Liquid Route, *Chemical Materials*, **19** (2007) 2359-2363.
- [3] S. TSUBOTA. *Preparation of Catalysts V*, Elsevier, Amsterdam (1991) 695.
- [4] B. NAIK. A simple aqueous solution based chemical methodology for synthesis of Ag nanoparticles dispersed on mesoporous silicate matrix, *Powder Technology*, **199** (2010) 197–201.
- [5] H.CHAKER. Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [6] LAHCENE DRISS. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MxOy-TiO₂ (M = V, Zr et Si) par voie sol-gel. Application à l'époxydation du cyclohexène, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [7] M. HOSSEINI. Etude de catalyseurs Pd/Au déposés sur oxydes poreux, TiO₂ et TiO₂-ZrO₂, hautement structurés vis-à-vis de l'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV), Thèse de doctorat, Université Du Littoral - cote d'opale, (2008).
- [8] S.BRUNAUER. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society*. **62** (1940) 1723-1732.
- [9] A. IUPAC. Manual of Symbols and Terminologie, Part 1 Colloid and Surface Chemistry, *Pure. Appl. Chem.* **31**(1972) 578.
- [10] N. BELAIDI. Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2013).
- [11] R. MRAD. étude de la dégradation catalytique simultanée de NOx/COV sur des oxydes mixtes à base de cuivre et de fer, thèse de doctorat, l'Université du littoral côte d'opale, (2016).
- [12] S. BRUNAUER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, **60** (1938) 309–319.
- [13] K. BENDAHO. Préparation de matériaux nanostructurés. Application en oxydation du toluène, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2008).
- [14] H. EL-AYADI. Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale (2010).
- [15] M. HAMIDI. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri (2012).
- [16] J. LUA. In situ UV–vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen, **232** (2005) 85–95.
- [17] A.R. FRANCIS ROUESSAC. analyse chimique: Méthodes et techniques et instrumentales modernes, Paris, (2004).
- [18] G. SCACCHI. Cinétique et catalyse. Lavoisier, 1996.

- [19] H. A. HABIB. Selective Catalytic Reduction of NO_x of Ship Diesel Engine Exhaust Gas with C₃H₆ over Cu/Y Zeolite, ACS Catal, 8 (2014) 2479–2491.

CHAPITRE III :
Synthèse et caractérisation des
oxydes mésoporeux et des
catalyseurs Ag/oxyde
mésoporeux

III.1. Rappel bibliographique sur les matériaux mésoporeux :

III.1.1. Introduction:

Les matériaux mésoporeux siliciques et aluminosiliciques notés M41S ont été découverts par les chercheurs de Mobil en 1992 [1, 2]; cette découverte a suscité un énorme intérêt dans la communauté scientifique à cause de leurs très hautes surfaces spécifiques (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 1,5 à 10 nm.

Ces composés résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par auto-assemblage de molécules tensioactives ce qui conduit à des matériaux hybrides mésostructurés. La calcination permet ensuite d'éliminer la partie organique.

Suite à cette avancée majeure réalisée par les chercheurs de la firme Mobil, d'autres matériaux siliciques mésoporeux ont vu le jour tels que HMS [3, 4], SBA [5, 6], FSM [1], KIT[7]...

Des mécanismes différents de formation des matériaux mésoporeux ont été proposés. Les divergences entre ces différents mécanismes concernent :

- la polymérisation du précurseur inorganique.
- les interactions du précurseur inorganique avec les molécules du tensioactif.
- la nature et la structure des assemblages hybrides tensioactif- espèce inorganique.

Le schéma de synthèse des matériaux mésoporeux siliciques a ensuite été adapté par les chercheurs à de nombreux autres oxydes. Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre très important de publications ce qui montre tout l'intérêt accordé à ce type de matériaux dans divers domaines.

Nous décrirons dans ce chapitre le matériau mésoporeux silicique de type SBA-15 dans la mesure où ce matériau est utilisé comme agent structurant pour la synthèse de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de cobalt mésoporeux, deux oxydes auxquels nous nous sommes intéressés dans cette étude. Un rappel sur les oxydes mésoporeux non siliciques est également reporté dans ce chapitre.

III.1.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15 :

Zhao et al.[6] ont synthétisé, par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de poly-oxydes d'alkylènes, en milieu fortement acide de nouveaux matériaux sous le générique SBA-15 décrits par une structure hexagonale et ayant des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å

contre 8 à 10 Å pour le matériaux MCM-41 leur conférant ainsi une meilleure stabilité hydrothermique.

III.1.2.1. Mécanisme de formation du matériau SBA-15 :

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 se fait via le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism) [8] qui consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de surfactant dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel, le mécanisme de structuration est du type $(S^0H^+)(X^-)$ (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-). Le processus de formation du matériau SBA-15 est représenté sur la Figure III.1.

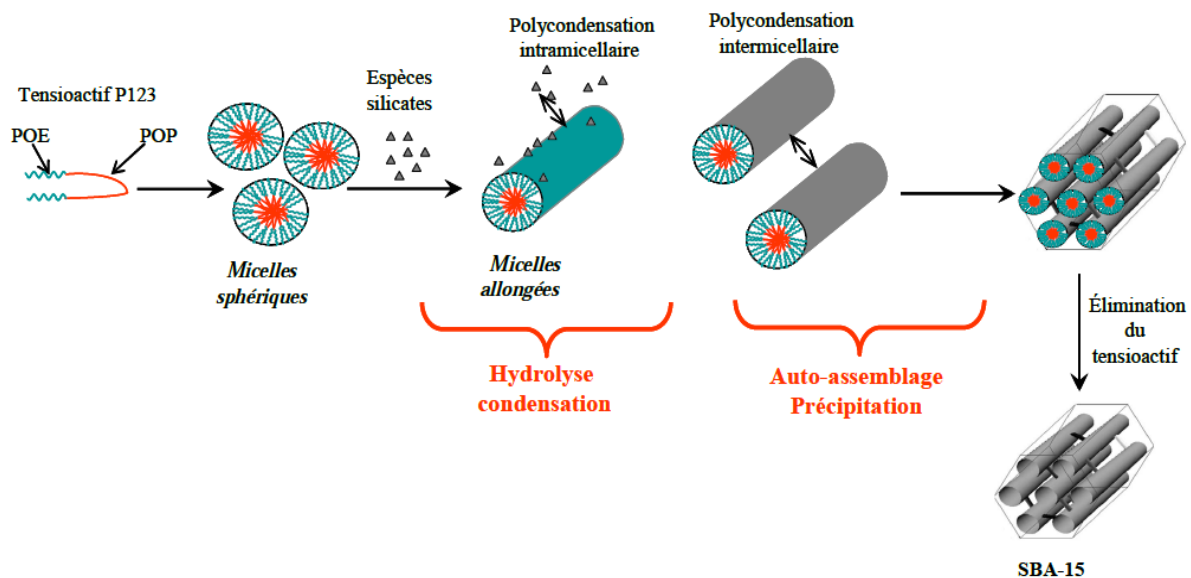


Figure III.1: Processus de formation du matériau mésoporeux SBA-15[9].

Le Pluronic P123, abrégé par 'PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀' est un tensioactif neutre constitué d'un bloc hydrophobe qui est formé de 70 motifs d'oxyde de propylène (OP) et encadré de deux blocs hydrophiles qui sont formés par un enchaînement de 20 motifs d'oxyde d'éthylène (OE) [10].

La silice SBA-15 étant très faiblement acide n'est donc pas utilisable directement comme catalyseur par contre elle est très attractive comme support de catalyseurs ou comme nano-réacteur pour la cristallisation de nanoparticules métalliques ou d'oxydes de taille calibrée [10, 11].

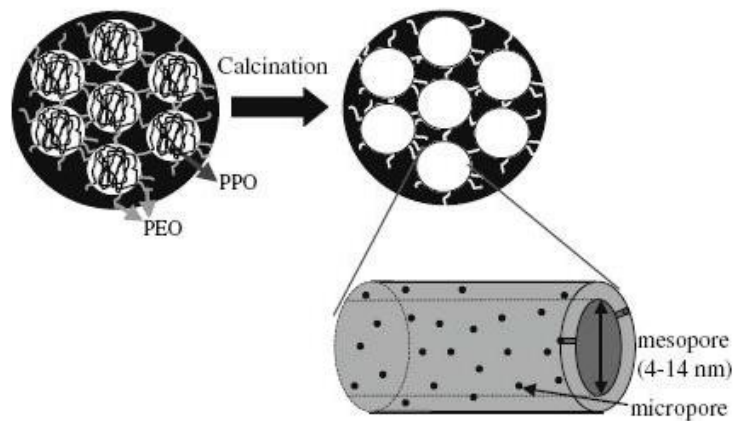


Figure III.2 : Schéma représentatif de la structure de la SBA-15 [12].

III.1.3. Mésophases non siliciques :

Ces dernières années, les chercheurs se sont attelés à la mise au point des oxydes métalliques mésoporeux présentant une stabilité thermique élevée, une grande surface et une structure cristalline ordonnée et ceci en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines tels que la catalyse, la biologie...

Les oxydes mésoporeux peuvent être synthétisés via deux stratégies de synthèse « soft et hard » template. La différence entre les deux stratégies est due à la nature du template qui peut être soit souple (tensioactif) soit rigide (matrice mésoporeuse) d'où les dénominations respectives « soft template » et « hard template ». L'élimination de l'agent structurant génère l'oxyde mésoporeux désiré [7].

a) Stratégie de synthèse par soft template:

Les mécanismes de structuration des matériaux mésoporeux siliciques sont S^+I^- , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ et $S^-M^+I^-$ (avec S : surfactant, I : espèces inorganiques, X^- : Cl^- ou Br^- et M^+ : Na^+ ou K^+). De nombreuses mésophases d'oxydes métalliques ont été synthétisées à partir de ces mécanismes [13, 14] (Figure III.3).

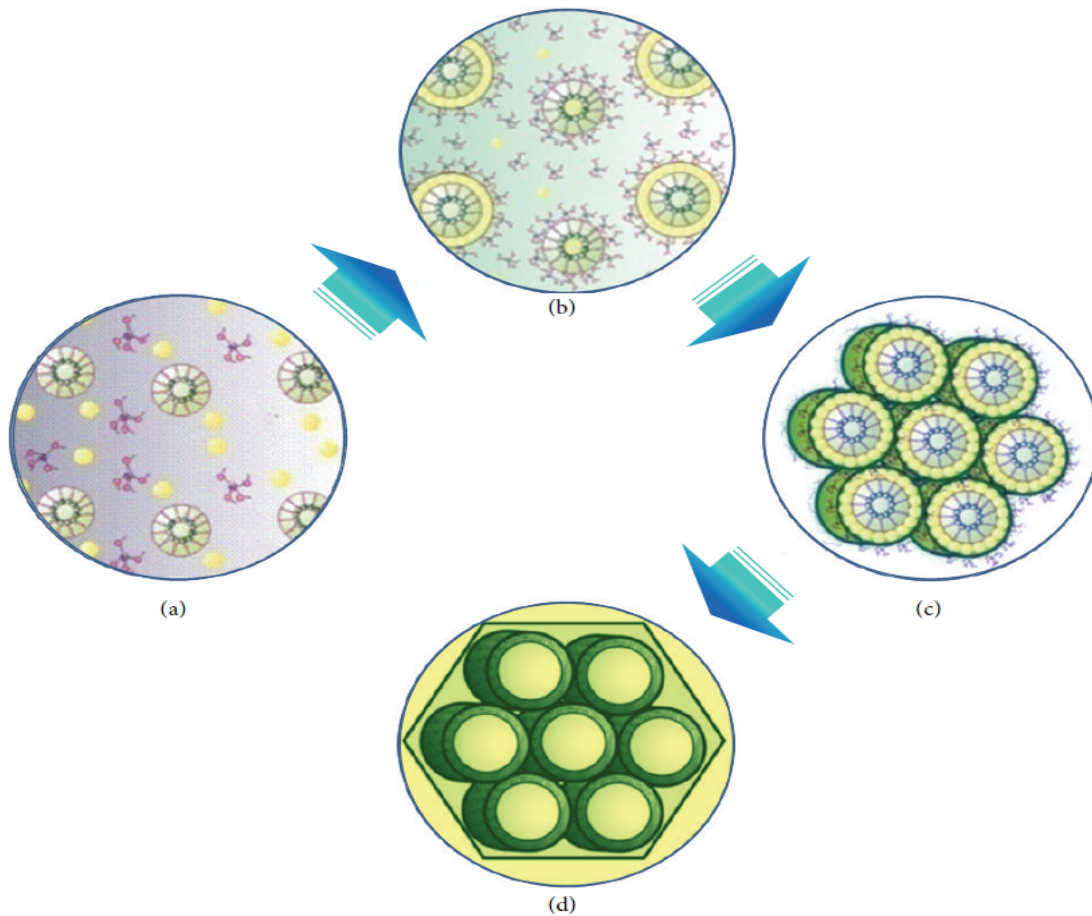


Figure III. 3: Schéma illustratif de la méthode de Soft template [15].

La formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [16]:

- ❖ Le précurseur inorganique doit avoir le pouvoir de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.
- ❖ Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- ❖ L'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

En utilisant l'agent structurant P123 (copolymère tribloc), une large variété d'oxydes mésoporeux thermodynamiquement stables a été synthétisée en utilisant le tensioactif P123; la surface spécifique des oxydes mésoporeux synthétisés est de l'ordre de $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ et leur diamètre poreux est compris entre 35-60 Å, bien inférieur à ceux de l'oxyde d'aluminium et de la silice mésoporeux qui ont un diamètre poreux de 130Å [17].

Stucky et al. [18] ont utilisé MCl_n comme source métallique et des copolymères triblocs à base de poly (oxyde d'éthylène) comme « soft template » dans une solution éthanolique pour synthétiser des oxydes métalliques mésoporeux. Le tableau III.1 présente les propriétés physicochimique des matériaux mésoporeux synthétisés.

Tableau III.1 : les propriétés physicochimique des matériaux mésoporeux [18].

sample	organic template	calcination temperature, °C	mesostructure symmetry	d_{100} , nm	pore size, nm	surface area, $m^2 g^{-1}$	porosity
Al_2O_3	F127	500	$p6m$	8.1	4.4	152	0.42
TiO_2	F127	350	$p6m$	10.5	5.0	191	0.48
ZrO_2	F127	350	$p6m$	8.7	4.0	78	0.36
Nb_2O_5	F127	500	$p6m$	10.4	4.0	78	0.36
Ta_2O_5	F127	350	$p6m$	9.8	4.5	98	0.45
$4ZrO_2-P_2O_5$	F127	500	$Im3m$	8.5	3.9	86	0.36
$2TiO_2-P_2O_5$	F127	350	disordered	11.0	3.1	305	0.48
$SiO_2-Al_2O_3$	F127	350	$p6m$	10.7	7.5	265	0.51
$MgO-TiO_2$	F127	350	$p6m$	10.6	4.0	118	0.36
$CaO-TiO_2$	F127	350	$p6m$	8.6	4.5	81	0.38
$NiO-TiO_2$	F127	350	$p6m$	10.4	4.0	186	0.46
$YbO-2TiO_2$	F127	350	$p6m$	12.3	12.0	179	0.66
$CuO-TiO_2$	Brij76	350	disordered	4.5	3.0	265	0.36
$PbO-TiO_2$	F127	350	disordered	13.0	6.5	87	0.49
$BaO-TiO_2$	P123	350	disordered	11.0	7.1	73	0.50
$NiO-2SiO_2-2ZrO_2$	F127	350	$p6m$	10.0	4.2	157	0.40
$NiO-2SiO_2-2ZrO_2$	F127	1000	$p6m$	9.7	4.2	102	0.36

CeO_2 de structure lamellaire a été synthétisée par Mak et al. [19] en utilisant un copolymère tribloc comme agent structurant. La cérine obtenue a été utilisée pour l'ancrage des particules de platine. Une dispersion très élevée des particules de platine a été obtenue (diamètre moyen ~ 6 nm) ce qui a conduit à une activité élevée dans la réaction du gaz à l'eau.

b) Stratégie de synthèse par « hard template » (nanocasting) :

Des travaux [20-23] ont montré que certains oxydes sont habituellement difficiles à synthétiser par la stratégie « soft template ». Wang et al. [22] ont mis en évidence les approches synthétiques les plus importantes, les propriétés et les applications de diverses structures poreuses de Co_3O_4 , y compris les sphères poreuses, les polyèdres et les nanotubes, ils ont démontré que l'approche « soft-template » est limitée car il est difficile d'obtenir une taille monodispersée et une morphologie sphérique due à l'instabilité thermodynamique des gabarits utilisés.

TiO_2 , ZrO_2 et divers oxydes de métaux de transition ont été synthétisés par la voie « soft-template » en utilisant des tensioactifs copolymères poly blocs. En général, les oxydes métalliques résultants présentent une mésostructure désordonnée. De plus, ces oxydes métalliques

sont constitués de parois inorganiques amorphes, ce qui limite considérablement leurs applications en catalyse [23].

La stratégie « soft template » peut présenter plusieurs inconvénients tels que :

- la difficulté de choisir des surfactants et des précurseurs inorganiques compatibles.
- Un contrôle sévère des conditions de synthèse (pH, solvant, température...) est exigé pour réaliser l'assemblage entre l'agent structurant et le précurseur inorganique [24].
- La destruction de la mésophase au cours de l'élimination de l'agent structurant [25-29].

Le nanocasting est une voie alternative qui permet d'obtenir une réplique négative en utilisant un matériau mésoporeux généralement silicique comme agent structurant; ceci permet d'estimer les paramètres structuraux et texturaux du matériau désiré.

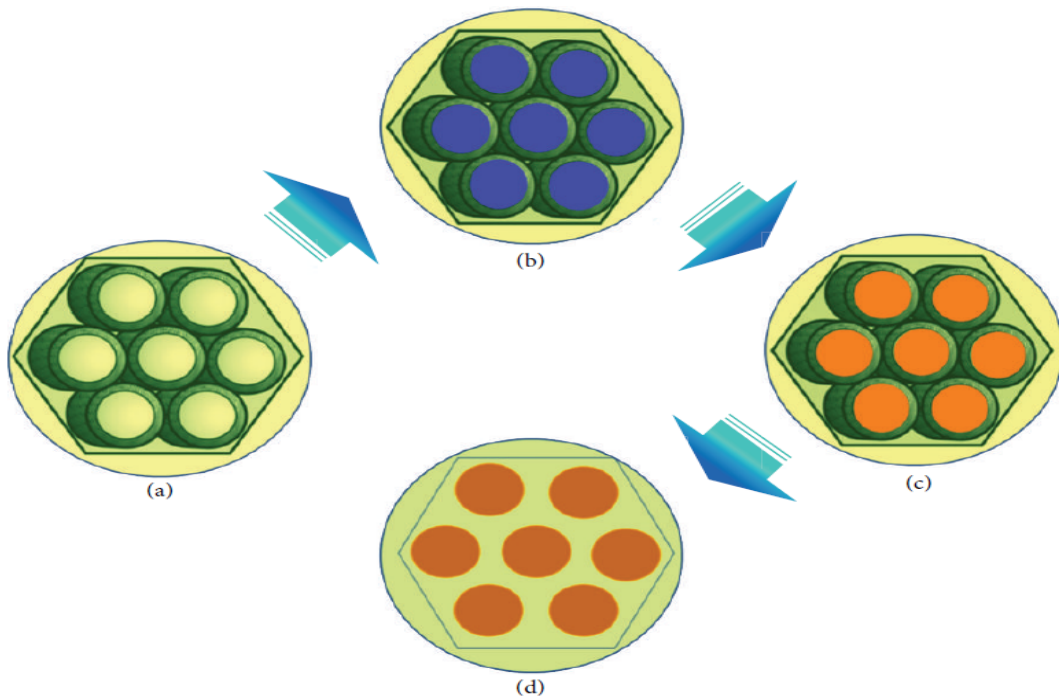


Figure III. 4: Schéma illustratif de la méthode de « Hard template »[15].

La figure III.4 illustre la procédure de synthèse des oxydes métalliques par la méthode « hard template » :

- (a) Synthèse de la matrice dure silice ou carbone mésoporeux,
- (b) Remplissage de précurseurs d'oxydes métalliques dans les nanopores de la matrice dure,
- (c) Calcination qui convertit les précurseurs métalliques en oxydes métalliques,
- (d) Destruction du moule dur pour obtenir l'oxyde métallique.

Dans certains cas, les processus de remplissage et de calcination ont été répétés plusieurs fois pour assurer le remplissage suffisant d'oxydes métalliques dans les nanopores de la matrice [15].

Pour l'obtention d'une réplique stable, l'agent structurant doit satisfaire plusieurs conditions [30] :

- être aisément et totalement éliminé par des méthodes chimiques (lavage) ou physiques (traitement thermique).
- avoir une structure tridimensionnelle.

Le précurseur du matériau désiré lui-même doit répondre à quelques critères :

- être gazeux, avoir une grande solubilité ou être liquide pour qu'il soit facilement imprégné dans les pores du moule.
- être facilement converti vers le composé désiré.
- être chimiquement inerte vis-à-vis du moule [31].

Différents types de matériaux ont été préparés via la stratégie de nanomoulage:

les oxydes métalliques ordonnés (Cr_2O_3 , Co_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ...) [32-34], les carbone mésoporeux ordonnés [31, 35], les zéolithes [36]...etc.

Yue [37] a synthétisé les oxydes mésoporeux Co_3O_4 , NiO , CeO_2 et Cr_2O_3 via une nouvelle approche consistant à mélanger à l'état sec la silice mésoporeuse SBA-15 et le sel précurseur du métal sous forme de nitrate puis calciner à 500°C ; après lavage avec HF ou NaOH pour détruire la matrice silicatée, l'oxyde métallique mésoporeux est alors généré.

D'autres travaux ont reporté la synthèse de la cérine nanostructurée, en particulier avec une structure mésoporeuse [28, 37-44]. Il a été reporté que les catalyseurs à base d'or supporté sur cérine mésoporeuse sont plus performants que le catalyseur à base d'or supporté sur une cérine conventionnelle dans l'oxydation totale du benzène ; en outre le catalyseur supporté sur cérine mésoporeuse reste stable après 50h de réaction contrairement à celui supporté sur cérine conventionnelle qui subit une désactivation sévère due au frittage des particules d'or [38].

En utilisant le bromure d'hexadecyl triméthyl ammonium comme agent structurant et l'acide citrique comme agent complexant, Li Xiazhang et al. [39] ont synthétisé une cérine mésoporeuse ; la présence de l'acide citrique supprime l'hydrolyse des ions cérium et exalte la condensation des Ce-O-Ce. La surface spécifique et le diamètre poreux de la cérine mésoporeuse synthétisée sont respectivement de $205\text{m}^2/\text{g}$ et $3,5\text{nm}$; cette cérine s'est révélée plus active qu'une cérine conventionnelle dans l'oxydation de CO.

Le carbone mésoporeux CMK-3 a été utilisé comme agent structurant pour la synthèse de la cérine mésoporeuse, cette dernière est beaucoup plus active qu'une cérine non poreuse dans la décomposition du méthanol [28].

Aranda et al. [45] ont préparé la cérine mésoporeuse par la procédure de nanomoulage en utilisant trois types d'agent structurant : SBA-15, MCM-41 et KIT-6. Les résultats DRX ont montré que l'oxyde de cérium obtenu de structure fluorite est une réplique moins ordonnée lorsque les moules SBA-15 et MCM-41 sont utilisés. A l'inverse la réplique n'est pas obtenue pour le moule KIT-6 (figure III. 5). Il est à noter que les propriétés texturales de la cérine obtenue dépendent du moule utilisé (tableau III.2). Les trois échantillons de cérine ont été testés dans la réaction d'oxydation du naphthalène, ils se sont révélés très actifs ; le meilleur catalyseur étant la cérine synthétisée en utilisant KIT-6 comme template. L'activité élevée a été attribuée à la petite taille des cristallites combinée à une grande surface et une plus grande accessibilité de la surface du catalyseur.

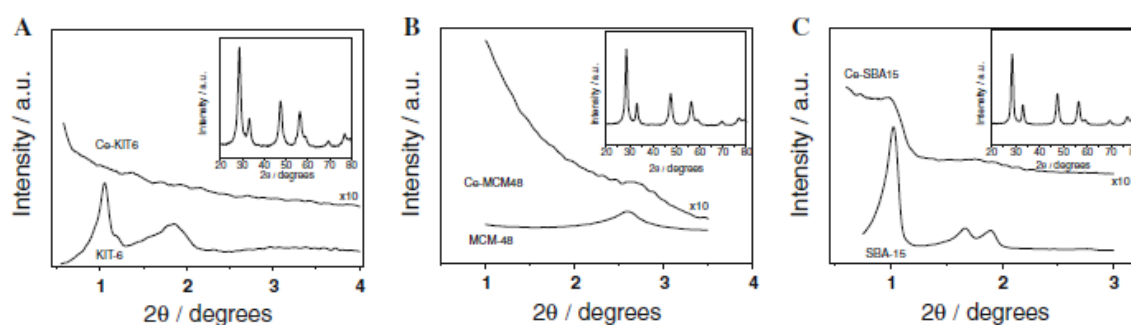


Figure III. 5 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la cérine mésoporeuse en utilisant différents agents structurants A : KIT-6, B : MCM-41, C : SBA-15.

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales de la cérine mésoporeuse

Catalysts	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_{T} ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$) ^a
Ce-KIT6	190	0.28
Ce-SBA15	119	0.36
Ce-MCM48	84	0.23

Récemment l'équipe de Lu [46, 47] a préparé par nanocasting la cérine mésoporeuse dopée par Co, Cu et Fe en utilisant la silice mésoporeuse KIT-6 comme matrice dure. Les résultats obtenus ont montré que les cristallites de Co_3O_4 , CuO, Fe_2O_3 sont encapsulées par les nanoparticules de CeO_2 et une faible fraction des ions Co, Cu, Fe est exposée à la surface et interagit fortement avec CeO_2 . L'introduction de ces dopants exalte la chimisorption de l'oxygène ainsi que la concentration des lacunes d'oxygène à la surface de CeO_2 dopé, cette exaltation étant plus marquée en présence de Cu ce qui a conduit à une meilleure activité dans l'oxydation du CO sur le catalyseur CeO_2 dopé par Cu.

Sun et al. [48] ont synthétisé une série de Co_3O_4 mésoporeux par nanocasting en utilisant KIT-6 comme template et en variant la température hydrothermale et celle de calcination. En variant la température hydrothermale deux types de répliques Co_3O_4 ont été obtenus avec une symétrie différente des mésostructures. Les auteurs de cette étude ont montré que les performances des Co_3O_4 mésoporeux dans l'oxydation de CO dépendent de leurs paramètres texturaux. Les répliques Co_3O_4 possédant des surfaces élevées et un système poreux plus ouvert sont plus performantes.

Shu et al. [49] ont reporté la synthèse de Co_3O_4 mésoporeux en utilisant différentes silices mésoporeuse SBA-15, KIT-6 et AMS-10 de différentes tailles de pores et de symétries respectives $p6mm$, $Ia\bar{3}d$, $Pn\bar{3}m$ comme template ; ces auteurs ont montré que la taille des pores du moule est un facteur important qui détermine le degré de réplication et par conséquent la mésostructure de l'oxyde métallique résultant.

L'équipe de Bruce [50] a varié le diamètre des pores et l'épaisseur des murs de la silice mésoporeuse KIT-6 respectivement de 2,4 à 8,1 nm et de 1,9 à 5,4 en modifiant la température de calcination entre 500°C et 1000°C. Les matériaux obtenus ont été utilisés comme « hard template » pour la synthèse de Co_3O_4 mésoporeux dont la taille des pores et l'épaisseur des murs sont respectivement dans les domaines 3.7–11.9 nm et 2.2–8.2 nm, il est à noter que lorsque la température de calcination de KIT-6 dépasse 800°C une structure bimodale est obtenue.

La synthèse de CeO_2 et Co_3O_4 mésoporeux permettra de conjuguer les propriétés structurales et texturales des mésoporeux et les propriétés physico-chimiques spécifiques à chacun des oxydes. L'oxyde de cérium est choisi car il améliore le transfert de l'oxygène vers la phase active et induit de fortes interactions métal/support permettant de stabiliser la phase active. Le choix de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est en raison de son activité élevée dans l'oxydation totale des composés organiques volatils [51, 52]; il semble présenter la meilleure activité dans le

cas du propane [53-55]. En comparaison à Co_3O_4 conventionnel, l'oxyde de cobalt de surface spécifique élevée améliore non seulement l'activité catalytique mais également l'activité intrinsèque ce qui a été attribué à l'amélioration de la réductibilité [56], à la concentration élevée de O-espèce électrophile [57] et à une quantité élevée de lacunes d'oxygène [58]. Il est à noter qu'aucune recherche n'a été reportée dans la littérature concernant l'oxydation du propène et la réduction des NO_x par le propène sur les matériaux Ag/ Co_3O_4 et sur Ag/ CeO_2 mésoporeux.

La première partie de ce chapitre concerne la synthèse de CeO_2 et Co_3O_4 mésoporeux en utilisant la SBA-15 comme hard template. La deuxième partie de ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des catalyseurs Ag/oxydes mésoporeux préparés.

III.2. Caractérisation des oxydes mésoporeux :

III.2.1. Diffraction des rayons X:

Le diffractogramme aux petits angles du matériau mésoporeux SBA-15 calciné à 500°C est représenté dans la figure III.6 ; il montre trois pics de diffraction indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale ($a = 110,8 \text{ \AA}$) et caractéristiques du groupe d'espace ($P\bar{6}mm$) [12]. Aux grands angles, le spectre montre un anneau de diffusion caractéristique du caractère amorphe de la SBA-15.

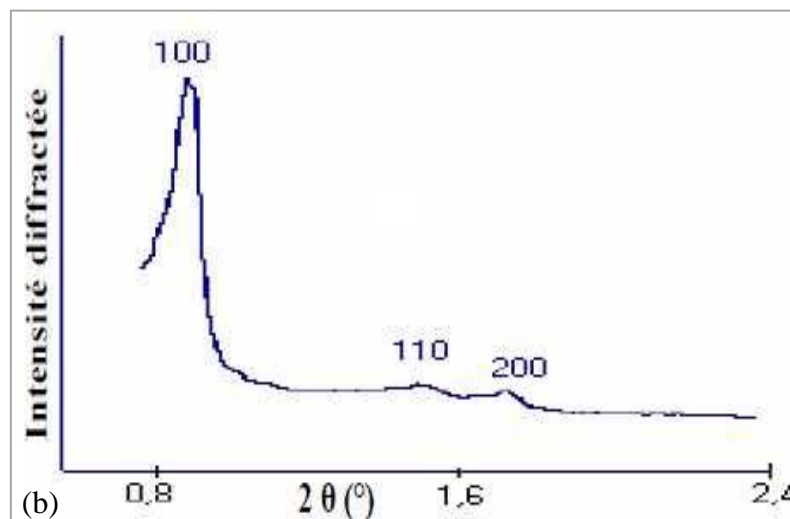


Figure III.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la SBA-15

Azzi et Bailiche [59, 60] ont reporté que les diffractogrammes aux petits angles de CeO_2 et Co_3O_4 synthétisés au sein de notre équipe via la même procédure et calcinés à 500°C ne montrent que la réflexion 100 pour CeO_2 et pour Co_3O_4 ; les raies secondaires (110) et (200) se présentent sous forme d'épaulement. La présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée. Les réflexions secondaires (110) et (200) indiquent un agencement régulier des canaux dans l'espace.

Les diffractogrammes aux grands angles de CeO_2 et Co_3O_4 sont représentés sur la figure III.7. Les structures des oxydes préparés ont été déterminées en comparant les raies obtenues sur les diffractogrammes RX aux grands angles des oxydes avec celles des composés de référence présents dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Le diffractogramme de CeO_2 montre les raies de diffraction à $2\theta = 28.63^\circ, 33.2^\circ, 47.66^\circ, 56.52^\circ, 59.59^\circ, 69.96^\circ, 71.1^\circ, 79.51^\circ$ caractéristiques de la structure fluorite (fiche JCPDS n°340394) [29] et correspondant respectivement aux plans (111) (200) (220) (311) [61].

Le diffractogramme de l'oxyde de cobalt présente une structure cristalline, avec des raies de diffraction à $2\theta = 30.46^\circ, 36.04^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 55^\circ, 58.69^\circ$ et 64.59° caractéristiques de la phase cubique (groupe $\text{Fd}3\text{m}$) de l'oxyde de cobalt (JCPDS 65-3103) [48], correspondant respectivement aux plans (220) (311) (222) (400) (422) (511) (440) [49].

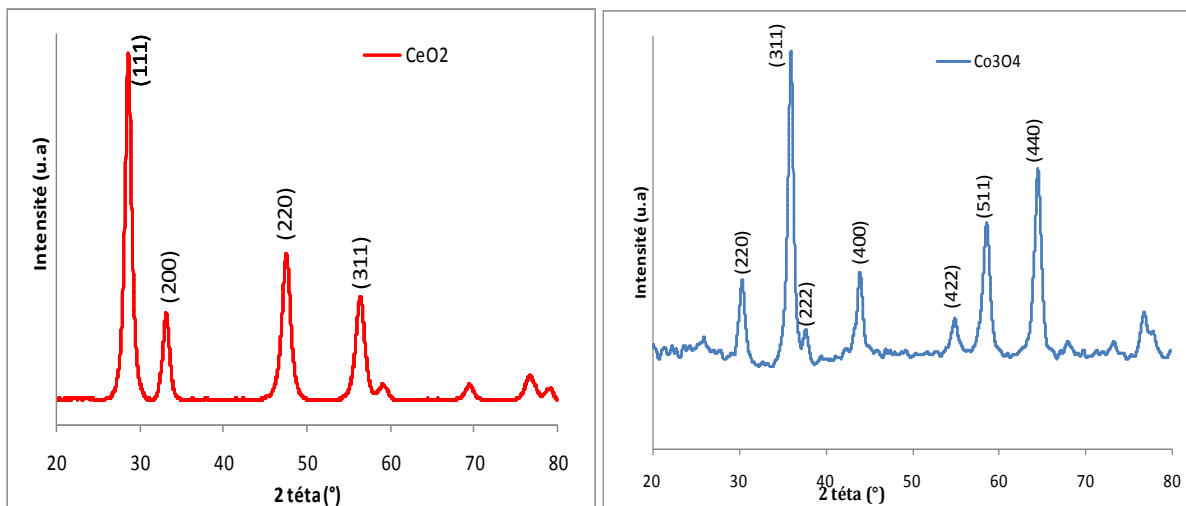


Figure III.7 : Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes mésoporeux

III.2.2. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂, ainsi que les courbes de distribution poreuse (méthode BJH) de la SBA-15 et des oxydes mésoporeux CeO₂ et Co₃O₄ sont représentées respectivement dans la figure III.8. et III.9. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [62], ces isothermes d'adsorption et désorption sont de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des oxydes synthétisés.

D'autre part la figure III. 8a. montre que pour la SBA-15 synthétisée par la méthode « soft template », le saut de condensation capillaire est plus abrupt que dans le cas de CeO₂ et Co₃O₄, signifiant des tailles de pores plus homogènes ce qui est clairement montré par la distribution plus étroite de la taille des pores de la SBA-15 (Figure III.8b).

Les caractéristiques texturales de différents échantillons sont regroupés dans le tableau III.3, Co₃O₄ et CeO₂ ont des surfaces spécifiques inférieures à celle de SBA-15 ; la surface de CeO₂ étant supérieure à celle de Co₃O₄ ce qui est en accord avec les résultats publiés par Wang qui ont synthétisé ces oxydes via une autre stratégie qui consiste à imprégner la SBA-15 par une solution éthanolique des sels précurseurs des oxydes préparés, à calciner et ensuite à détruire la matrice silicatée SBA-15 par lavage à NaOH [63].

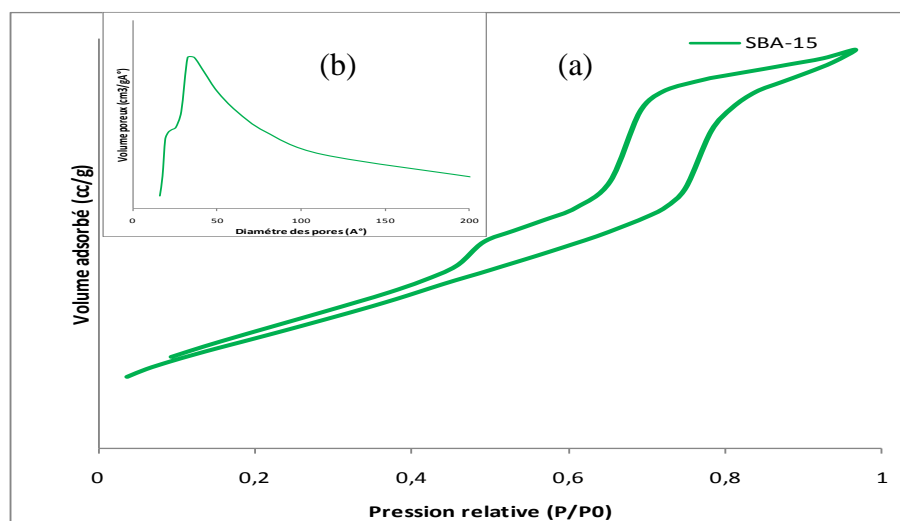


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption-désorption et Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) de la SBA-15.

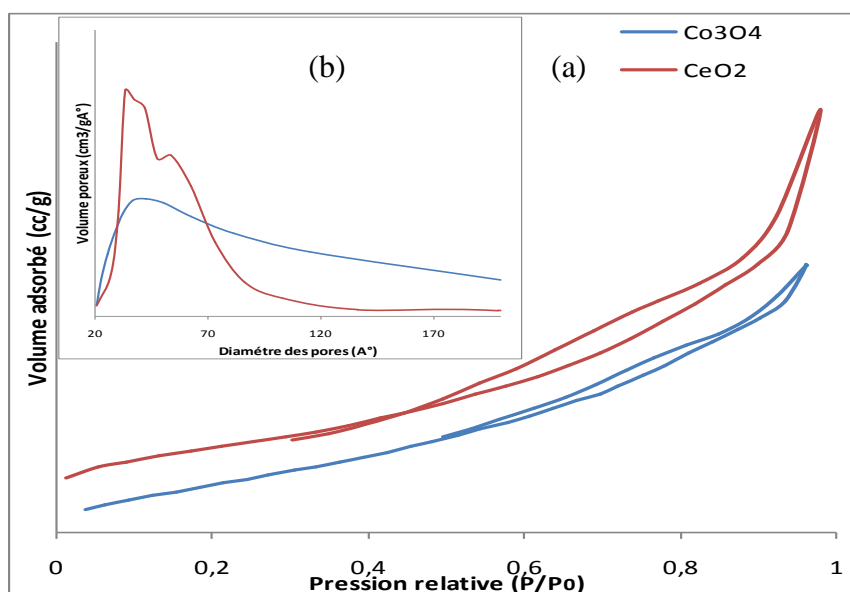


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption-désorption et Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) de la SBA-15 et des oxydes mésoporeux.

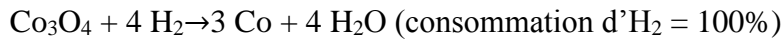
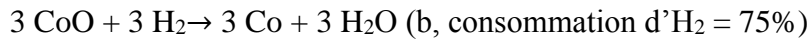
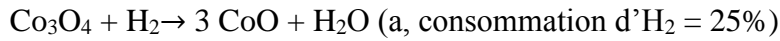
Tableau III.3 : Caractéristiques texturales des oxydes mésoporeux

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)
SBA-15	960
CeO ₂	113
Co ₃ O ₄	60

III.2.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP) :

Les profils RTP des matériaux CeO₂ et Co₃O₄ sont représentés dans la figure III.10. Le profil RTP de l'échantillon CeO₂ concorde avec ceux rapportés dans la littérature [64-66] ; ce profil montre un pic de réduction à basse température à 460°C et un pic à haute température à 700°C. Les pics à basse température et à haute température sont attribués respectivement à la réduction de l'oxygène de la surface et à celle de l'oxygène de volume conduisant à la formation de l'état d'oxydation plus bas du cérium (Ce³⁺). Notons que la réduction de l'oxygène de volume commence après la réduction de tous les sites de surface de la cériine [64].

Le profil RTP de Co_3O_4 montre 3 pics de réduction à des températures de 268°C , 322°C et 337°C . Notons que le pic à 322°C se présente sous forme d'épaulement. Selon la littérature [52, 67, 68] la réduction de Co_3O_4 procède selon deux étapes $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ selon les réactions ci-dessous [69]:



Les pics à 268°C et 337°C sont attribués respectivement à la réduction de Co^{3+} en Co^{2+} et à celle de Co^{2+} en Co^0 . Le pic à 322°C pourrait être attribué à la réduction d'espèce intermédiaire comme cela a été reporté par Solsona et al. concernant la réduction de Co_3O_4 nanocristallin [53].

La consommation expérimentale d'hydrogène ($15620,7 \mu\text{mol/g}$) est inférieure à la consommation théorique ($16610 \mu\text{mol/g}$), ce qui implique que la réduction n'est pas totale. Cela peut être attribué à une grande stabilisation de l'oxyde de cobalt mésoporeux en accord avec ce qui a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse ; cette stabilisation a été attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer [70].

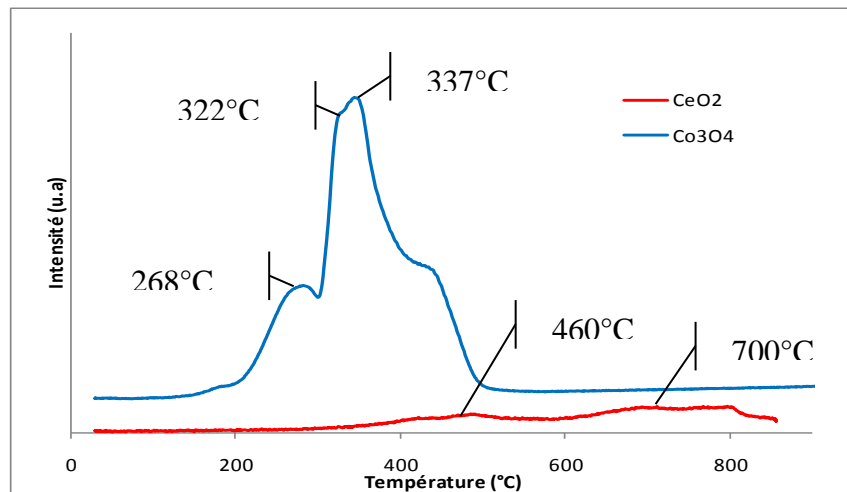


Figure III.10 : Profils RTP des oxydes mésoporeux

III.2.4. Caractérisation par UV- visible:

La Figure III.11 représente les spectres UV-Visible en réflexion diffuse des matériaux CeO_2 et Co_3O_4 . Le spectre de CeO_2 présente deux bandes d'absorption, la première à 255 nm et la

deuxième à 343 nm. Ces deux bandes sont attribuées respectivement aux transferts de charges $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ et $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ [66, 71-73].

Le spectre de l'oxyde de cobalt est caractérisé par la présence d'une bande à 252 nm, une large bande qui s'étale de 339 à 458 nm et une bande de très faible intensité à 601 nm.

La première bande à 252 nm est assignée à la présence de Co^{3+} en coordination octaédrique des espèces Co_3O_4 bien ordonnées [74-76], les bandes à 339 à 458 nm et l'épaule à 604 nm sont attribués aux ions Co^{2+} en coordination tétraédrique [77, 78].

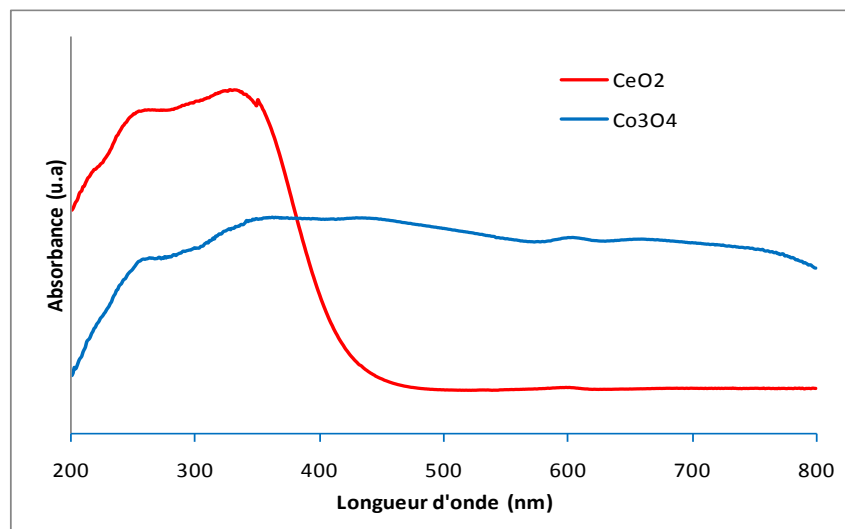


Figure III.11: Spectres UV-Vis des oxydes mésoporeux

III.3. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde mésoporeux :

Dans la suite de ce travail, les nomenclatures utilisées pour désigner les solides seront les suivantes :

- $x\% Ag/CeO_2$ ou $Co_3O_4(WI)$: pour les solides préparés par imprégnation à humidité naissante.
- $x\% Ag/CeO_2$ ou $Co_3O_4(DPU)$: pour les solides préparés par dépôt-précipitation en utilisant l'urée comme agent précipitant.
- $x\% Ag/CeO_2$ ou $Co_3O_4(IRC)$: pour les solides préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur.

(x désigne la teneur massique en argent).

III.3.1. Catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de cérium (Ag/CeO₂) :

III.3.1.1. Diffraction des rayons X:

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs CeO₂ mésoporeux pur et, 1% et 4% Ag supportés sur CeO₂ mésoporeux (figure III.12) montre que la structure de la cérine est maintenue après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quelque soient le pourcentage massique en argent utilisé et la stratégie de synthèse.

Les diffractogrammes des échantillons préparés via les méthodes (WI), (DPU) et (IRC) à 4% Ag présentent une raie à $2\theta = 38^\circ$, un deuxième pic à $2\theta = 64^\circ$ apparaît sur le diffractogramme de 4%Ag/CeO₂(DPU); ces raies sont attribuées à la présence de l'argent métallique Ag⁰ (JCPDS-ICDD 01-1167) [79]. Ces raies sont absentes pour les mêmes matériaux à 1% Ag et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent est en trop faible quantité pour être détecté. Ces résultats n'excluent pas la formation des particules d'oxyde d'argent (Ag₂O) de taille inférieure à 5nm qui ne sont pas détectables par DRX.

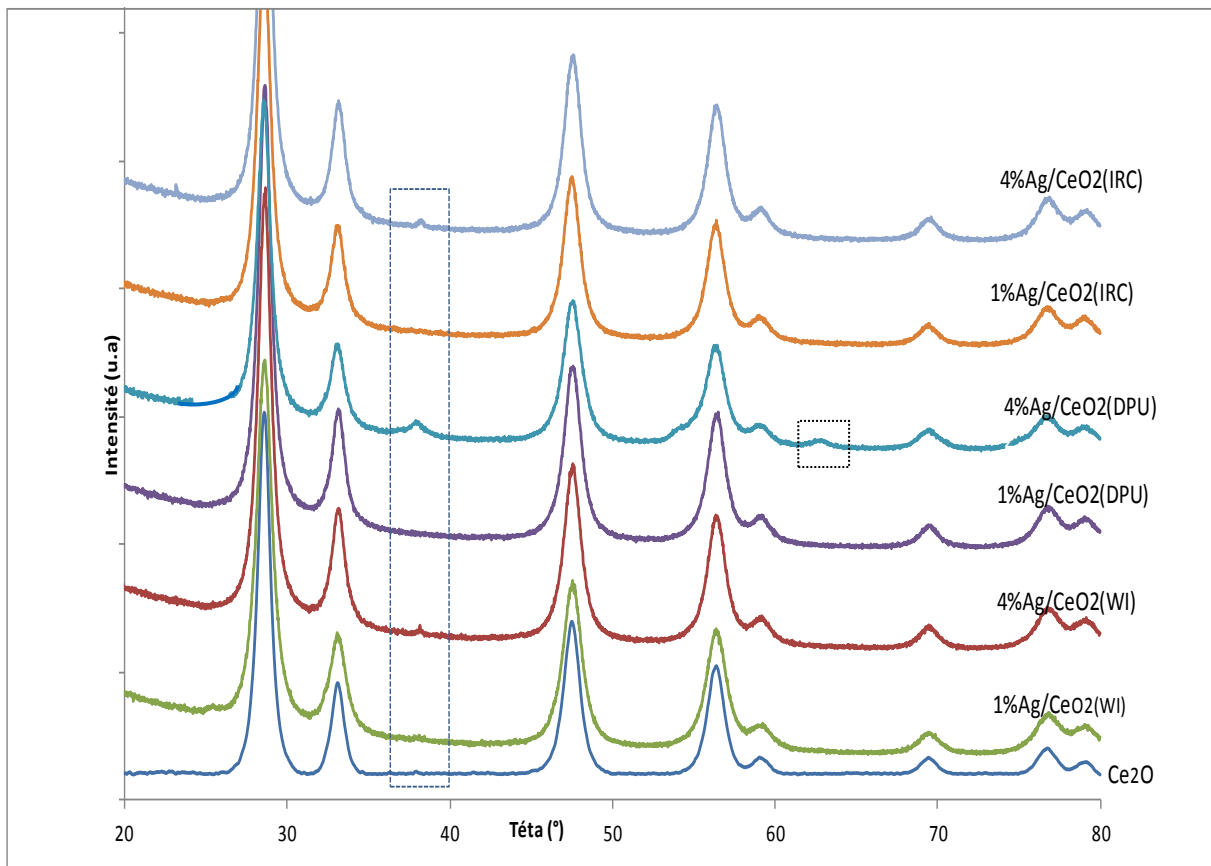


Figure III.12 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par (WI), (DPU) et (IRC), en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

III.3.1.2. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs Ag/CeO₂ (WI) (a), (DPU) (b) et (IRC) (c) à 1% et 4% d'Ag supportés sur cérine mésoporeuse (figure III.13.) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [62], ceci indique que la structure mésoporeuse de la cérine est retenue et ceci quelque soient le pourcentage massique en Ag utilisé et la stratégie de synthèse.

Les distributions poreuses des catalyseurs préparés par (WI), (DPU) et (IRC) à 4% d'Ag sont similaires à celles de CeO₂ pur. A des teneurs en Ag plus faible (1%) les distributions deviennent plus larges.

Le tableau III.4 montre que la surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs varient légèrement quelque soit la stratégie de synthèse et la teneur en argent indiquant que la texture de CeO₂ est maintenue après dopage à l'argent.

Notons que les surfaces spécifiques des catalyseurs Ag/CeO₂ (WI) et (DPU) à 1% Ag et 4% Ag sont légèrement plus élevées que celle de CeO₂ pur (tableau III. 4) indiquant que l'argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique [80, 81]. Un résultat opposé est observé pour les catalyseurs Ag/CeO₂(IRC) ce qui pourrait s'expliquer par une localisation différente des particules d'argent.

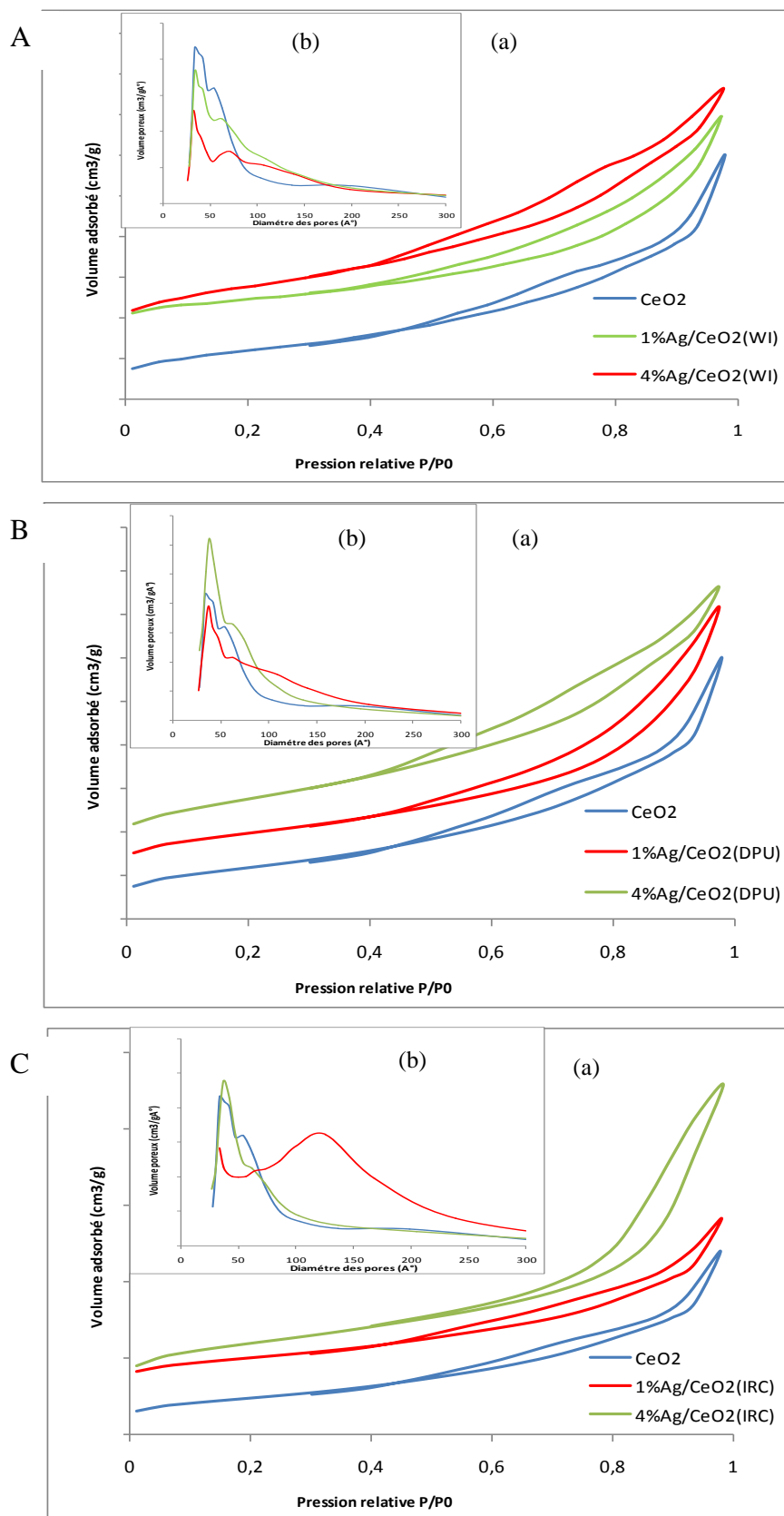


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption-désorption (a), courbes de distribution poreuse (méthode BJH) (b) des catalyseurs Ag/ CeO₂ préparés par (A) (WI), (B) (DPU) et (C) (IRC), en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

Tableau III.4 : Caractéristiques texturales des catalyseurs Ag/CeO₂ en fonction de la teneur en argent et de la stratégie de synthèse.

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (la méthode BJH) (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
CeO ₂	113	0,21	3,3
1% Ag/CeO ₂ (WI)	134	0,25	2,9
4% Ag/CeO ₂ (WI)	149	0,29	3,1
1% Ag/CeO ₂ (DPU)	132	0,28	3,7
4% Ag/CeO ₂ (DPU)	123	0,23	3,4
1% Ag/CeO ₂ (IRC)	108	0,20	2,5
4% Ag/CeO ₂ (IRC)	99	0,17	3,2

III.3.1.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP) :

Les profils RTP des catalyseurs 1% et 4% Ag/CeO₂ sont représentés sur la Figure III.14. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers les températures plus basses quand l'argent est présent dans l'échantillon sauf pour le catalyseur 4% Ag/CeO₂(WI).

Les profils RTP montrent d'une part que les différences dans la position et la forme du premier pic de réduction de la cérine dépendent de la teneur en argent et de la stratégie de synthèse, et d'autre part l'apparition de nouveaux pics de réduction après dopage à l'argent.

Il a été reporté dans le cas de la cérine dopée de l'or que les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules, plus elle est petite, plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [82].

Pour le 4% Ag/CeO₂ (IRC), le premier pic de réduction de la cérine est déplacé vers une température plus basse (328°C) et 2 pics de réduction supplémentaires à 86°C et 117°C sont observés. Pour le catalyseur à 1% en Ag et préparé selon la même procédure, les 2 pics de ré-

duction de la cérine se trouvent sous forme d'une large bande aplatie et 1 pic de réduction supplémentaire apparaît à 121°C.

Pour le 4% Ag/CeO₂ (DPU), une large bande qui commence à 400°C et s'étale jusqu'à 750°C enveloppe les 2 pics de réduction de la cérine et outre cette large bande 2 pics de réduction supplémentaires apparaissent à 89°C et 169°C. Quand la teneur en Ag diminue à 1%, le premier pic de réduction de la cérine attribué à la réduction du Ce⁴⁺ de la surface disparaît et apparaît un large pic de réduction centré à 163°C.

Pour le 4% Ag/CeO₂ (WI), le premier pic de réduction de la cérine est déplacé vers une température plus élevée (502°C) ce qui laisse suggérer que dans ce cas l'argent inhibe la réduction de la cérine ; en outre, un pic de réduction supplémentaire intense est observé à 169°C. Pour 1% en Ag, les 2 pics de réduction de la cérine disparaissent et apparaît une large bande centrée à 99°C et qui s'étale de 60°C à 210°C.

En se basant sur les travaux d'autres auteurs [79], les pics de réduction à 86°C, 89°C et 99°C (<100°C) qui apparaissent sur les profils RTP respectivement de 4% Ag/CeO₂ (IRC), 4%Ag/CeO₂ (DPU) et 1% Ag/CeO₂ (WI) pourraient être attribués à la réduction des espèces Ag²⁺ en Ag⁺ ou Ag⁰. Les pics de réduction observés à des températures plus élevées (169°C, 157°C, 121°C et 117°C) pourraient être attribués à la réduction des espèces Ag⁺ en Ag⁰.

Tableau III.5 : Caractérisation par RTP des catalyseurs :

Catalyseurs	Température de réduction	Espèces d'Ag mise en évidence
1%Ag/CeO ₂ (IRC)	121°C	Ag ⁺
4%Ag/CeO ₂ (IRC)	86°C et 117°C	Ag ²⁺ et Ag ⁺
1%Ag/CeO ₂ (DPU)	157°C	Ag ⁺
4%Ag/CeO ₂ (DPU)	89°C et 169°C	Ag ²⁺ et Ag ⁺
1%Ag/CeO ₂ (WI)	99°C	Ag ²⁺
4%Ag/CeO ₂ (WI)	169°C	Ag ⁺

Le Tableau III.5 ; regroupe les résultats obtenus par RTP. Il est à noter d'une part que le catalyseur 4%Ag/CeO₂ (IRC) présente la plus faible température de réduction de Ag²⁺ en Ag⁺ ou

Ag⁰ et d'autre part que la présence simultanée de Ag²⁺ et Ag⁺ est observée seulement pour 4%Ag/CeO₂ (IRC) et 4%Ag/CeO₂ (DPU).

Il faut savoir que quelques profils RTP (1%Ag/CeO₂) ont été obtenus après un changement du détecteur TCD et la boucle de l'appareil ce qui rend difficile la comparaison entre les valeurs de la consommation expérimentale de H₂.

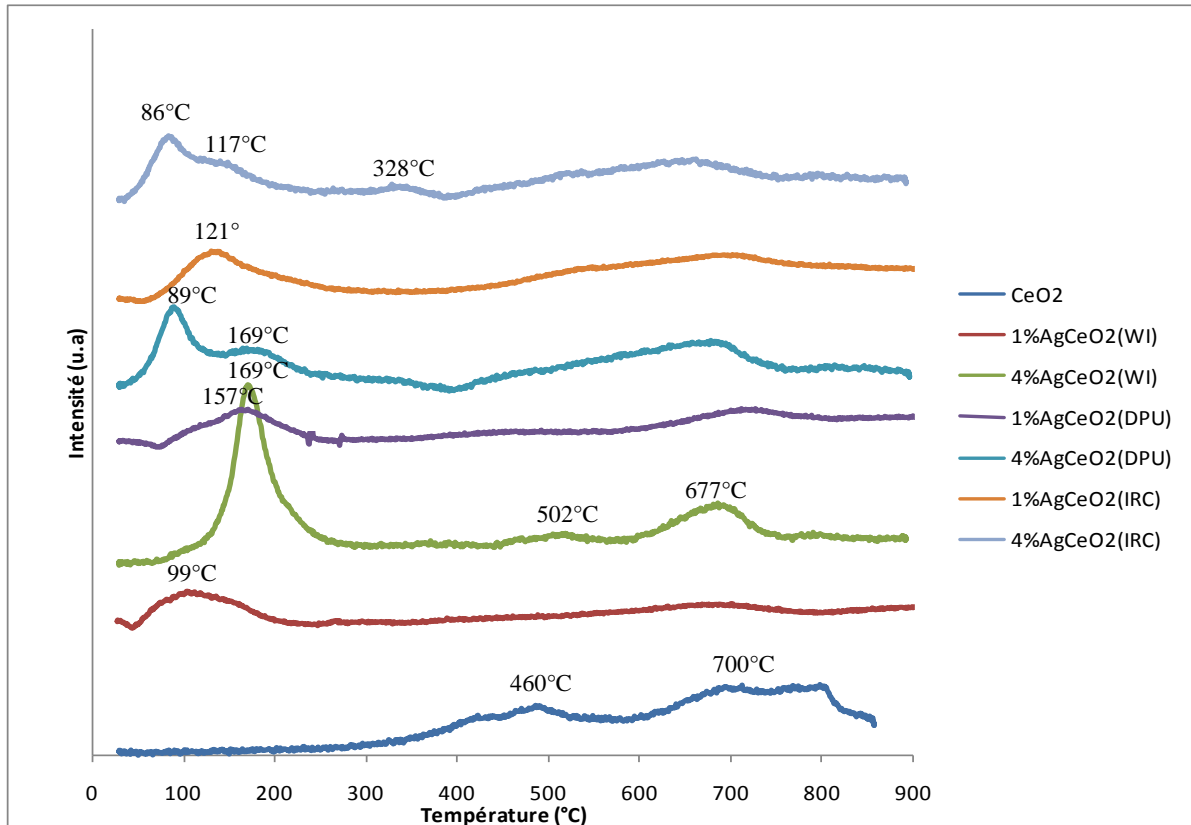


Figure III.14 : Profils RTP des catalyseurs Ag/ CeO₂ en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

III.3.1.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD):

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur CeO₂ mésoporeux et Ag/CeO₂ préparés par trois différentes méthodes avec des teneurs de 1 et 4%. Les spectres sont reportés sur la Figure III.15 et III.16. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support [83]. Après ajout de l'argent on observe que l'intensité de l'absorption dans cette zone a changé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [84].

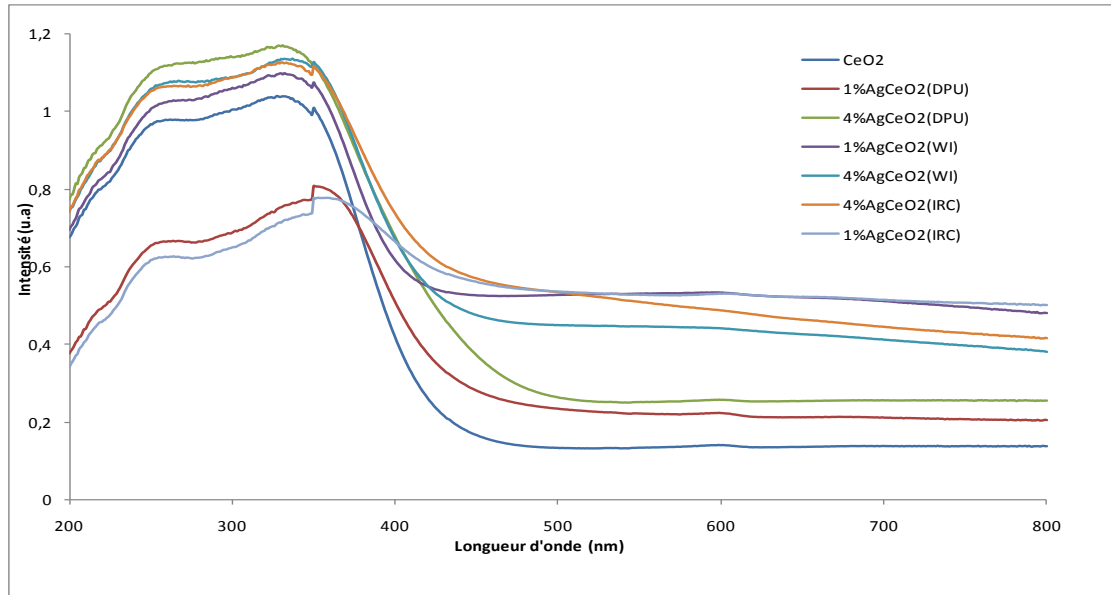
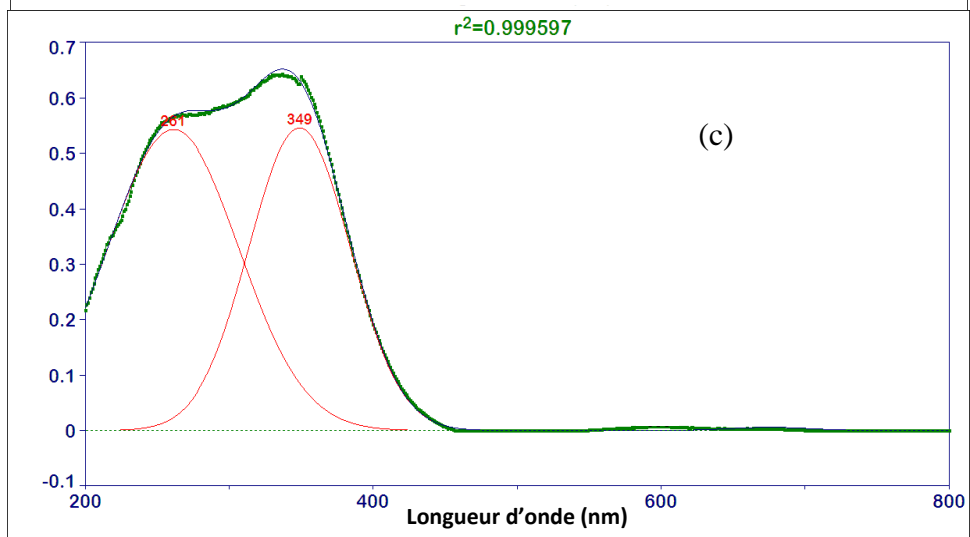
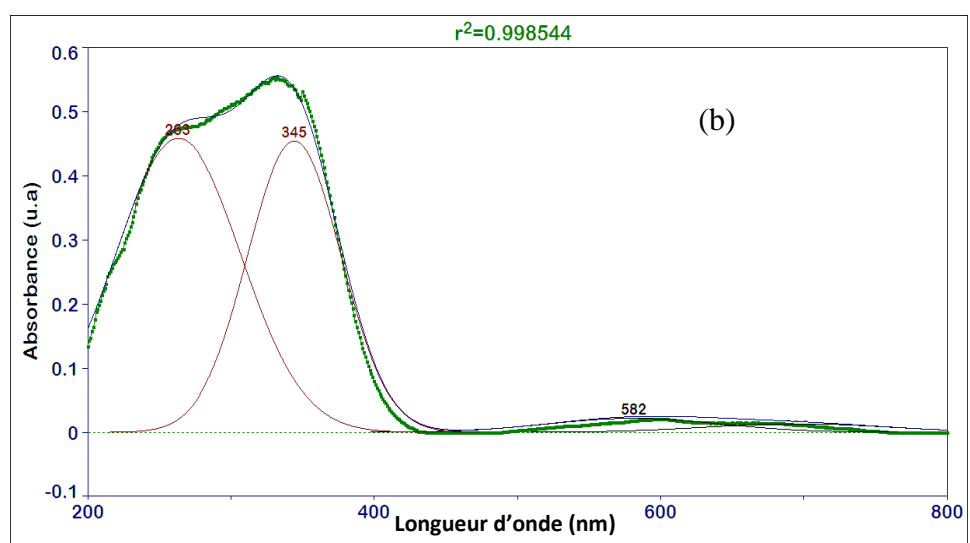
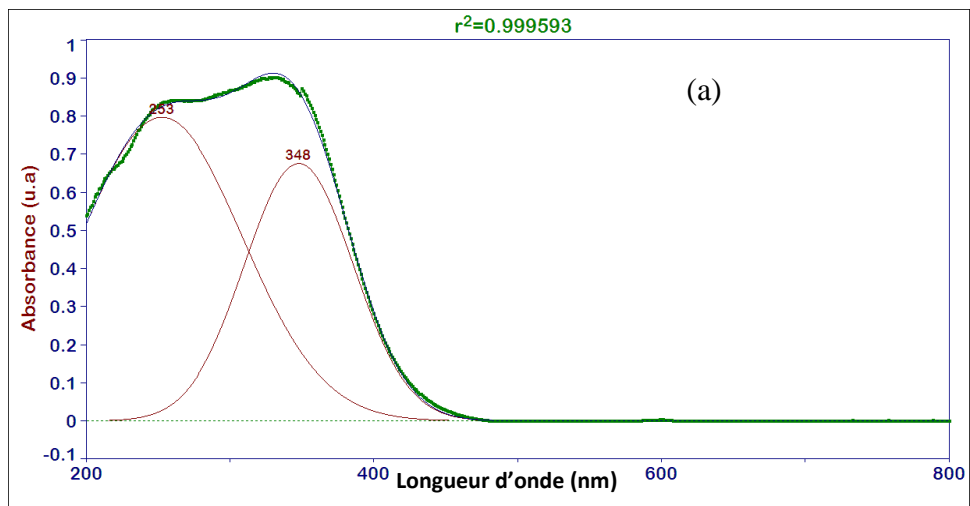
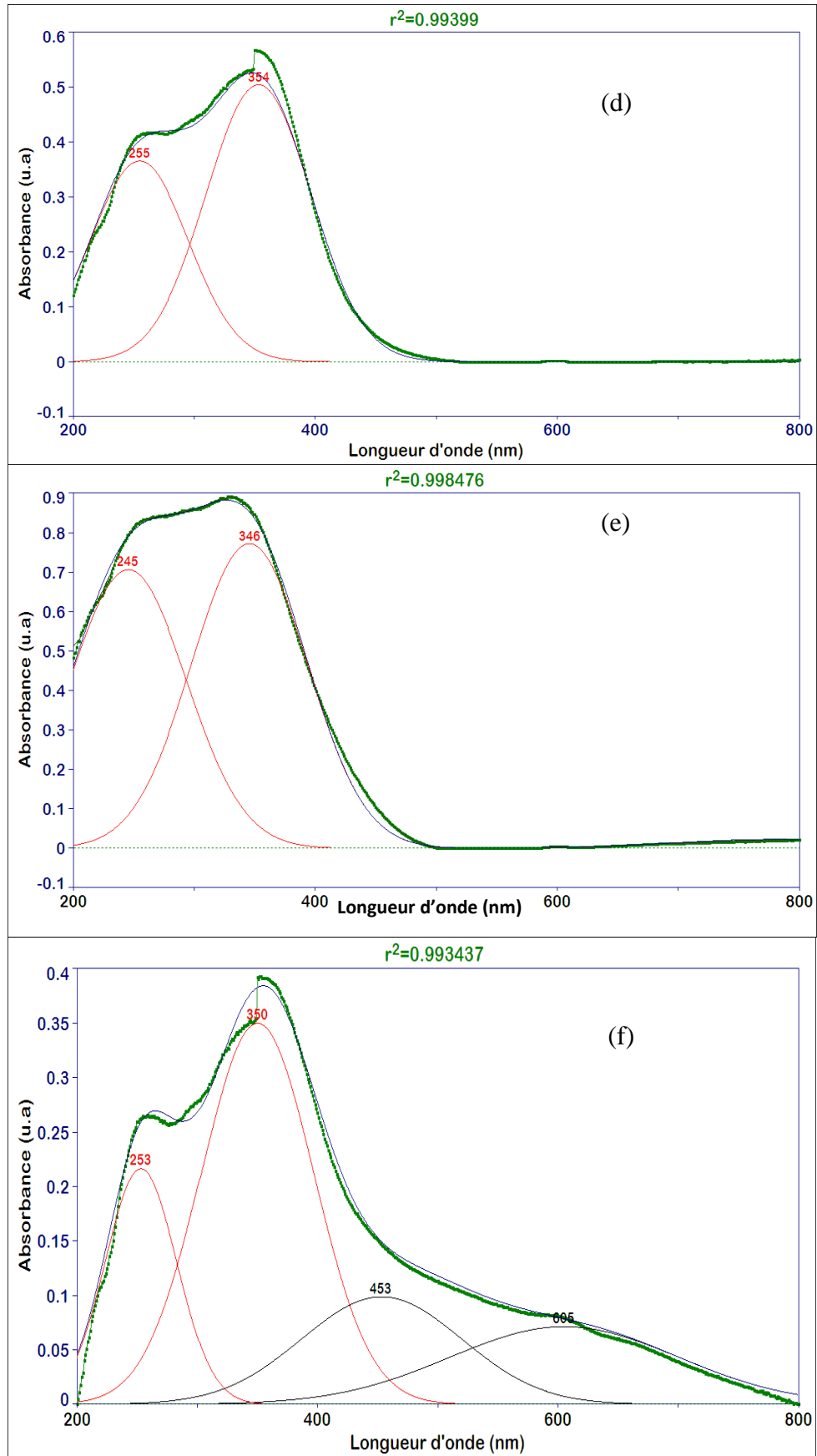


Figure III.15 : Spectres UV-Vis des catalyseurs Ag/CeO₂ en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

La déconvolution des spectres (Figure III.16) montre outre les bandes caractéristiques de CeO₂, d'une part la présence d'une bande centrée à 582 et 605 nm respectivement pour les catalyseurs 1% Ag/CeO₂ (WI) et 1% Ag/CeO₂ (IRC) et qui est attribuée au phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent et d'autre part la présence d'une deuxième bande à 453 nm pour 1% Ag/CeO₂ (IRC) attribuée aux clusters d'argent [85-87]. Il est important de noter l'absence de la bande caractéristique des clusters d'argent ainsi que celle caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique pour les autres catalyseurs (4% Ag/CeO₂ (WI, DPU, IRC) et 1% Ag/CeO₂ (DPU)); l'absence de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface est attribuée à la présence de très petites particules d'argent (<2 nm) [88, 89]. Ce résultat semble à priori en contradiction avec les résultats obtenus par DRX pour les catalyseurs (4% Ag/CeO₂ (WI, DPU, IRC) qui ont mis en évidence la présence de l'argent métallique pour ces catalyseurs ce qui montre que la taille des particules métalliques est supérieure à 5nm (limite de détection). Il faut cependant noter que la détection par DRX des raies caractéristiques des particules métalliques dépend également de la teneur en métal ; la teneur en Ag suffisamment élevée (4%) des catalyseurs considérés pourrait expliquer la détection des raies caractéristiques des particules métalliques de taille inférieure à 5nm.





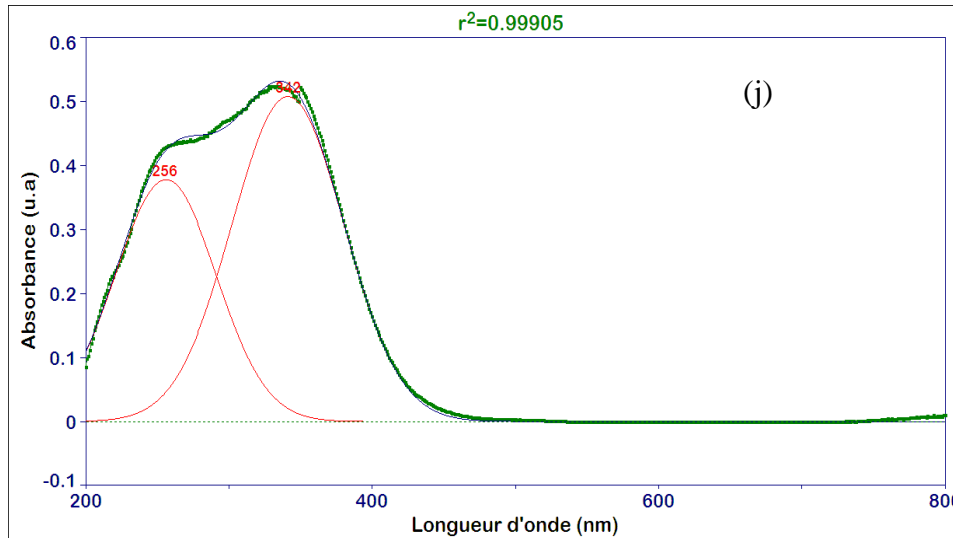


Figure III.16. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs: (a) CeO_2 , (b) 1%Ag/ CeO_2 (WI), (c) 4%Ag/ CeO_2 (WI), (d) 1%Ag/ CeO_2 (DPU), (e) 4%Ag/ CeO_2 (DPU), (f) 1%Ag/ CeO_2 (IRC), (j) 4%Ag/ CeO_2 (IRC).

r^2 : représente le coefficient de détermination ou d'ajustement (Un r^2 de 1,0 est un ajustement parfait).

III.3.2. Catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de cobalt ($\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$) :

III.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X:

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs Co_3O_4 mésoporeux pur et, 1% et 4%Ag/ Co_3O_4 mésoporeux (figure III.17) montre que la présence de l'argent n'affecte pas la structure de l'oxyde de cobalt quelles que soient la teneur en argent et la méthode de préparation utilisée.

Il est à noter que seuls les diffractogrammes des catalyseurs préparés via les méthodes (IRC) et (DPU) à 4% Ag présentent une raie respectivement à $2\theta = 38^\circ$ et $2\theta = 58^\circ$, attribuées aux particules Ag^0 (JCPDS-ICDD 01-1167) [79], Les raies caractéristiques de Ag^0 sont absentes pour les catalyseurs préparés via les stratégies (WI) quel que soit le pourcentage en argent utilisé ainsi que pour les catalyseur 1% Ag/ Co_3O_4 (IRC) et 1% Ag/ Co_3O_4 (DPU), Rappelons que pour les catalyseurs supportés sur cérine mésoporeuse, la raie caractéristique de l'argent est visible pour les catalyseurs à 4% Ag et est absente pour ceux à 1% Ag et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse. Ces résultats pourraient être attribués à une dispersion plus faible des particules d'Ag dans les catalyseurs 4%Ag/ Co_3O_4 (IRC) et 4% Ag/ Co_3O_4 (DPU), comparativement

aux catalyseurs 4%Ag/Co₃O₄ préparés via la stratégie (WI) et ceux à 1% Ag supportés sur cérine et oxyde de cobalt préparés via les trois méthodes.

Une caractérisation par microscopie électronique est indispensable pour confirmer ce résultat.

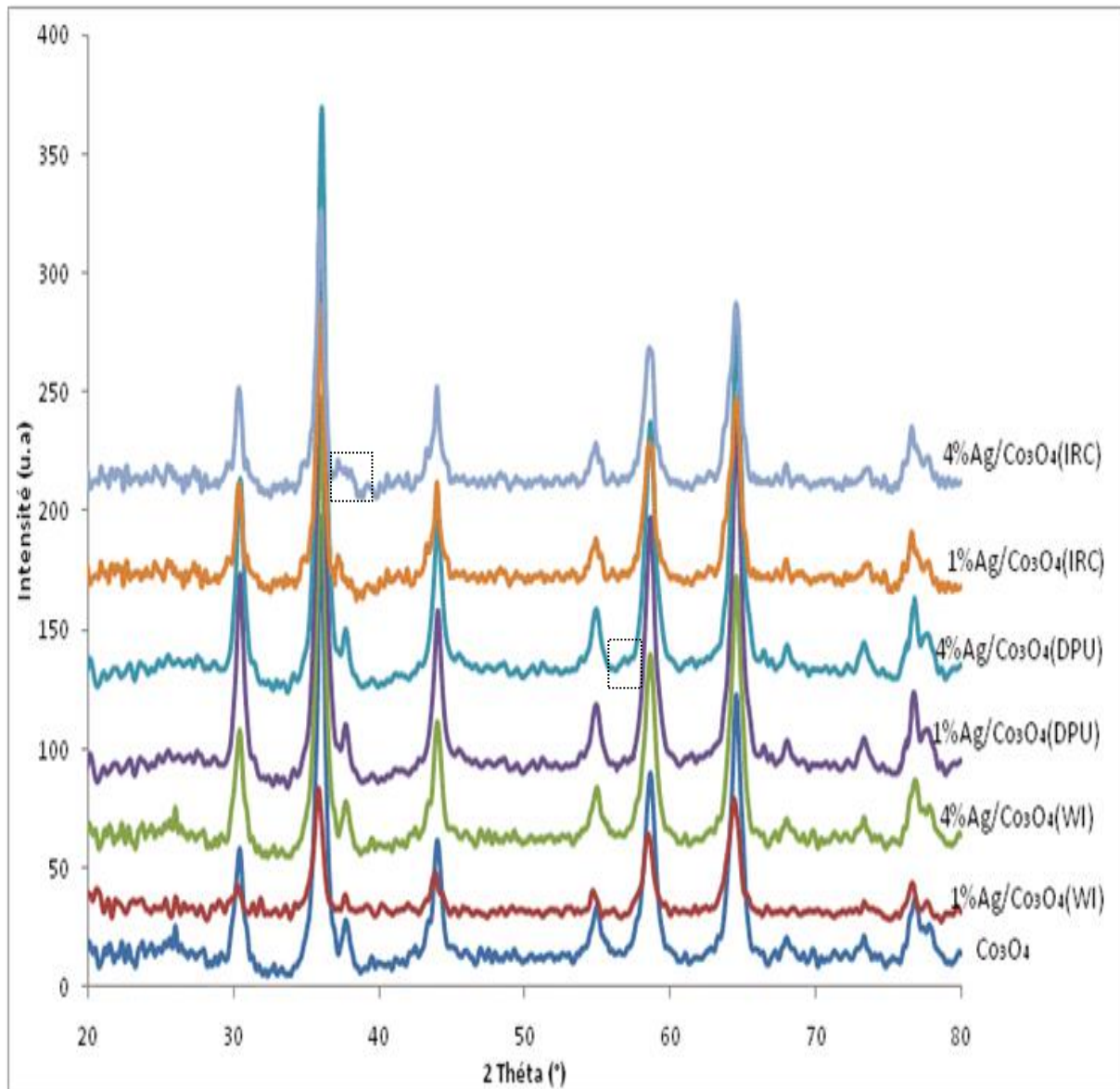


Figure III. 17: Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs Ag/Co₃O₄ en fonction de la teneur en argent et de la stratégie de synthèse

III.3.2.2. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs Co_3O_4 et $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ à 1% et 4% Ag (Figure, III.18 (A_a, B_a, C_a)) montrent que la structure mésoporeuse de Co_3O_4 est préservée et ceci quelle que soit la teneur en Ag et la stratégie de synthèse.

Les propriétés texturales des catalyseurs Co_3O_4 , 1% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ et 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ sont regroupées dans le tableau III.6.

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des matériaux dopés sont de même ordre de grandeur que celle de Co_3O_4 pur à l'exception de ceux des catalyseurs 1% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (DPU) et 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (IRC) qui sont plus faibles ce qui pourrait s'expliquer dans ce cas par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'argent de tailles plus importantes ce qui est en accord avec les résultats DRX pour 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (IRC), Notons que la DRX n'a pas mis en évidence la raie caractéristique de l'argent pour 1% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (DPU) probablement à cause de la faible teneur en argent.

La légère augmentation de la surface spécifique dans le cas de catalyseur 1% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (WI) peut signifier que l'Ag participe à l'adsorption d'azote lors de la mesure de la surface spécifique du catalyseur.

Les distributions poreuses (figure III.18 (A_b, B_b, C_b)) des catalyseurs à base d'argent supportés sur Co_3O_4 mésoporeux dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en métal. Les distributions poreuses des catalyseurs $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (WI) et $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (IRC) sont plus larges à 4% Ag à l'opposé des catalyseurs $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (DPU).

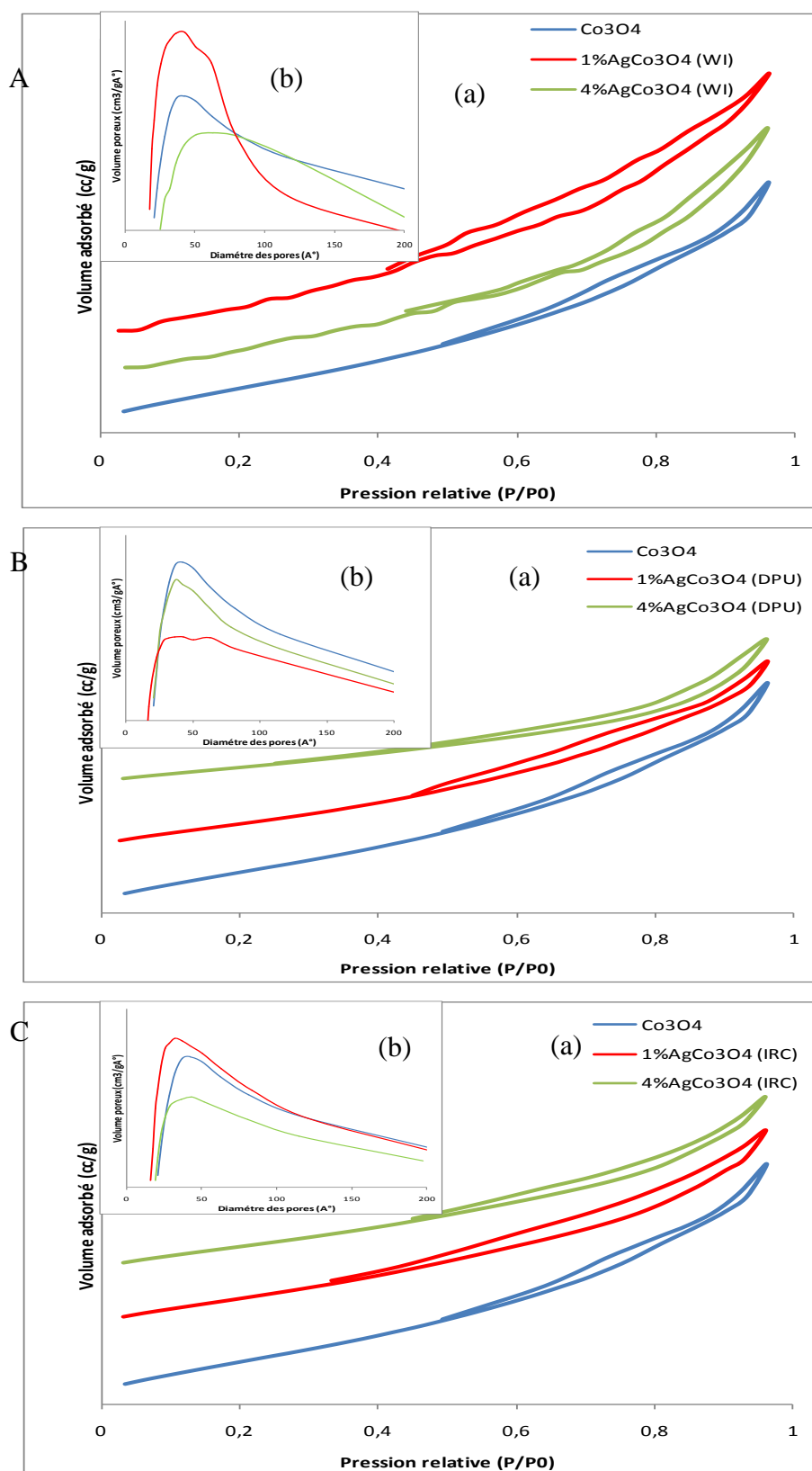


Figure III.18 : Isothermes d'adsorption-désorption (a), courbes de distribution poreuse (méthode BJH) (b) des catalyseurs Ag/ Co₃O₄ préparés par (A) (WI), (B) (DPU) et (C) (IRC), en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

Tableau III.6 : Caractéristiques texturales des catalyseurs Ag/ Co₃O₄ en fonction de la teneur en argent et de la stratégie de synthèse.

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (la méthode BJH) (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
Co ₃ O ₄	60	0,18	3,2
1% Ag/ Co ₃ O ₄ (WI)	70	0,16	4,2
4% Ag/ Co ₃ O ₄ (WI)	59	0,12	6,5
1% Ag/ Co ₃ O ₄ (DPU)	36	0,07	4,2
4% Ag/ Co ₃ O ₄ (DPU)	57	0,10	4,7
1% Ag/Co ₃ O ₄ (IRC)	56	0,10	4,2
4% Ag/Co ₃ O ₄ (IRC)	48	0,08	4,8

III.3.2.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP) :

La caractérisation H₂-RTP est réalisée pour étudier le comportement redox des catalyseurs mésoporeux Co₃O₄ et Ag/Co₃O₄, en fonction de la stratégie de synthèse et de la teneur en Ag. Les profils RTP de ces matériaux sont représentés dans la figure III.19. Les profils RTP montrent que les différences dans la position et la forme des pics de réduction de Co₃O₄ dépendent de la teneur en argent et de la stratégie de synthèse.

Comparativement à Co₃O₄ pur, le pic de réduction de Co³⁺ en Co²⁺ sur les catalyseurs Ag/Co₃O₄ se déplace significativement vers les températures les plus basses à l'exception pour 1% Ag/Co₃O₄(IRC) pour lequel le déplacement de ce pic est très faible. Pour les catalyseurs préparés par (WI) le déplacement du pic de réduction de Co³⁺ en Co²⁺ est sensiblement le même pour les deux teneurs en argent, Par contre pour les catalyseurs préparés par (DPU) et (IRC), le déplacement de ce pic dépend de la teneur en argent et il est plus important à 4% Ag. Notons que le déplacement le plus important est observé pour 4% Ag Co₃O₄(DPU).

La diminution de la température de réduction pour les catalyseurs Ag/Co₃O₄ est attribuée à l'épandage (spillover) de l'hydrogène du métal noble Ag vers le support Co₃O₄ [90-93] ; la présence d'Ag améliore significativement la réductibilité de Co³⁺ en Co²⁺.

Il est à noter que les pics de réduction des espèces Ag²⁺ en Ag⁺ ou Ag⁰ (<100°C) ne sont pas décelés sur les profils RTP des matériaux Ag/Co₃O₄. Quant aux pics de réduction attribués à la réduction des espèces Ag⁺ en Ag⁰ (>100°C), ils sont difficiles à mettre en évidence car ils pourraient chevaucher avec le premier pic de réduction de Co₃O₄.

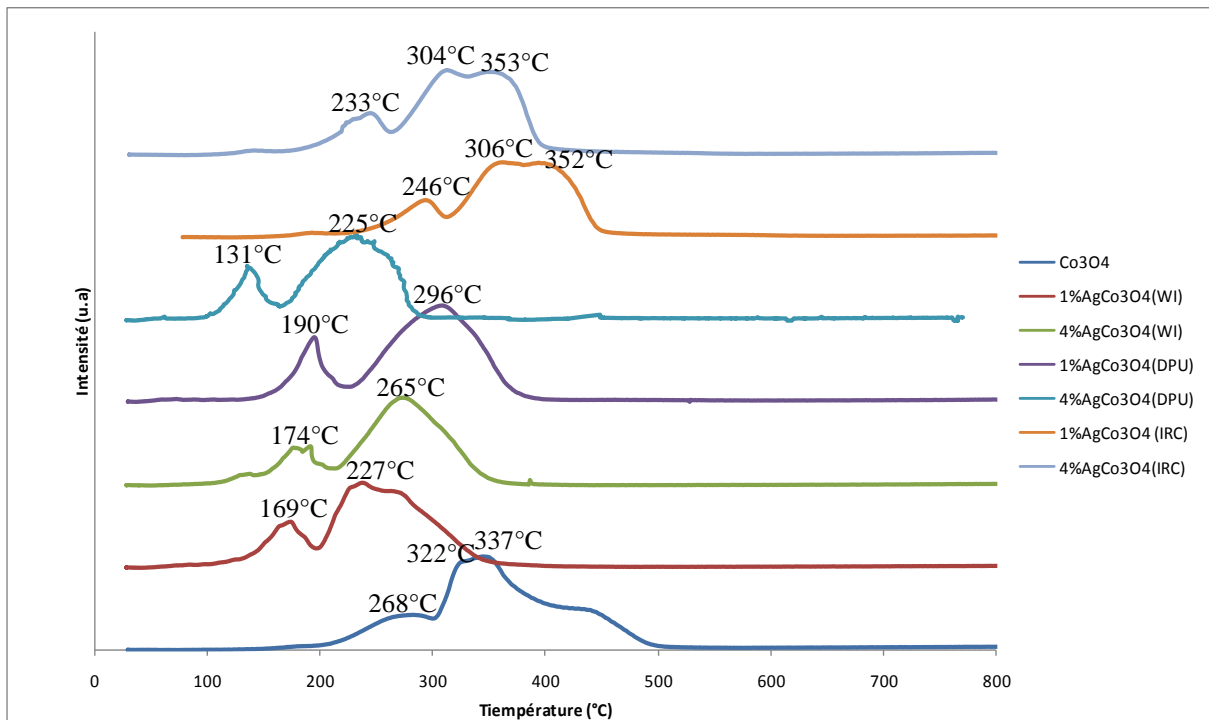


Figure III.19 : Profils RTP des catalyseurs Ag/ Co₃O₄ en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.

III.3.2.4. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD):

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur Co₃O₄ et Ag/Co₃O₄ préparés par trois méthodes de préparation (WI, DPU, IRC) avec les teneurs en Ag de 1 et 4%. Les spectres sont reportés sur les Figures III.20 et III.21. D'après la figure III.19, il est clair que tous les échantillons présentaient une absorption typique des semi-conducteurs dans la région de 600-750 nm, ce qui indique, en accord avec d'autres auteurs [94], que le dopage par Ag ne modifie pas la structure du Co₃O₄ et dans notre étude quelque soient la méthode de synthèse et la teneur en Ag.

La déconvolution des spectres (Figure III.21) montre outre les bandes caractéristiques de Co₃O₄, la présence d'une nouvelle bande aux alentours de 400 nm sur les catalyseurs

Ag/Co₃O₄, et ceci quelque soit la méthode de synthèse et la teneur en Ag. Cette bande est attribuée au phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules Ag⁰ sphériques [95].

Les bandes entre 600 et 700 nm attribuées à la présence de nanoparticules d'argent non sphériques sont présentes pour tous les catalyseurs Ag/Co₃O₄ et pourraient se chevaucher avec les bandes caractéristiques du support.

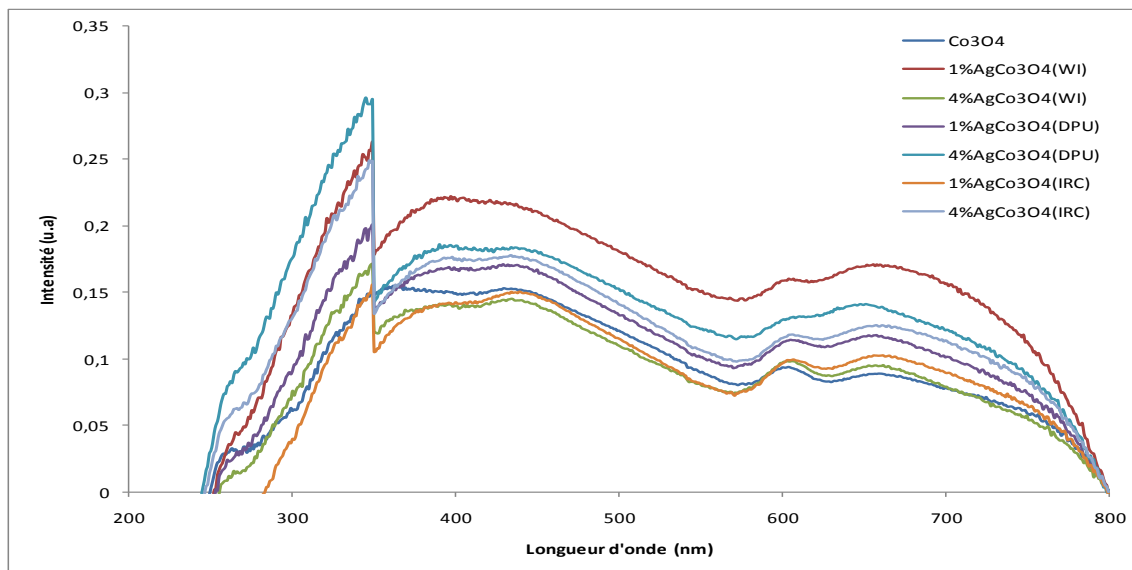
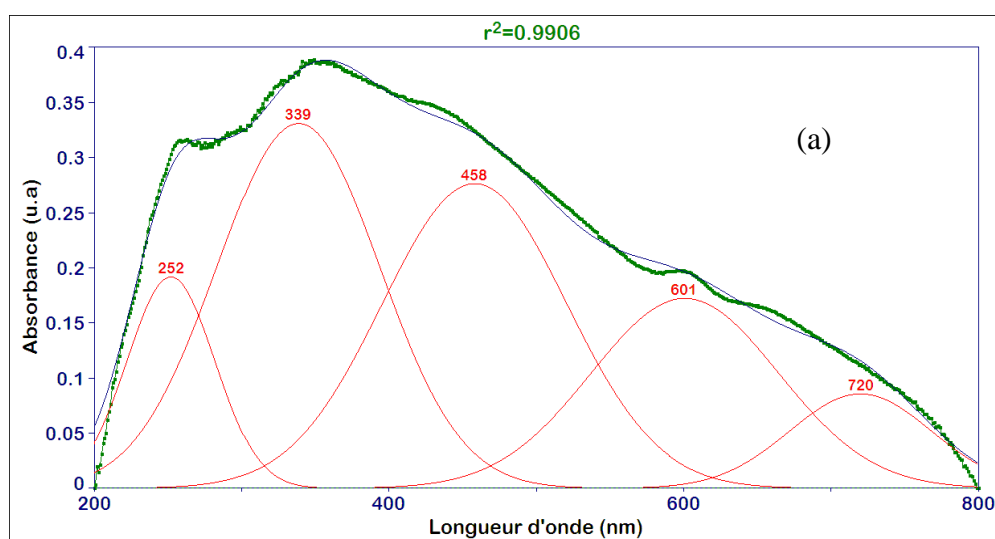
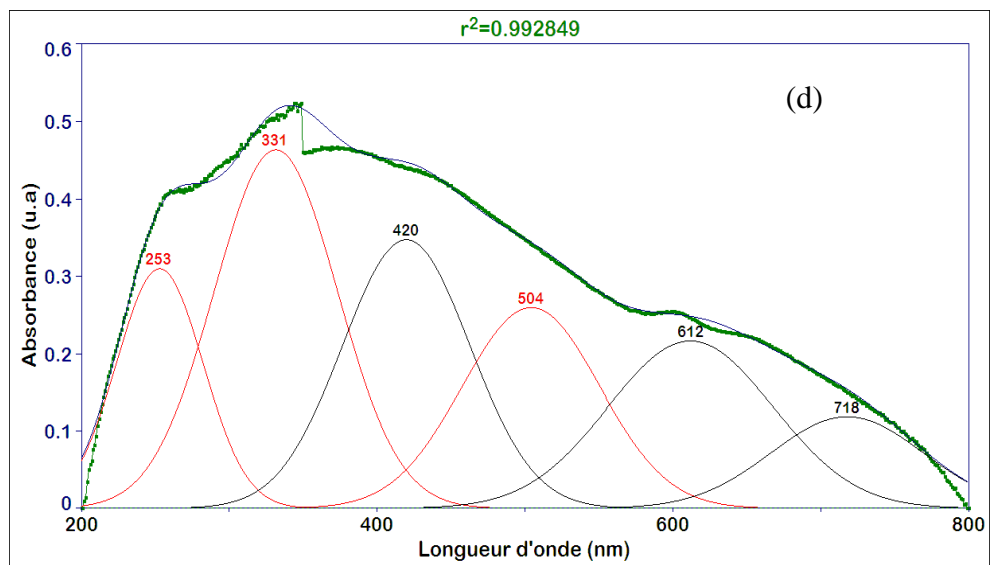
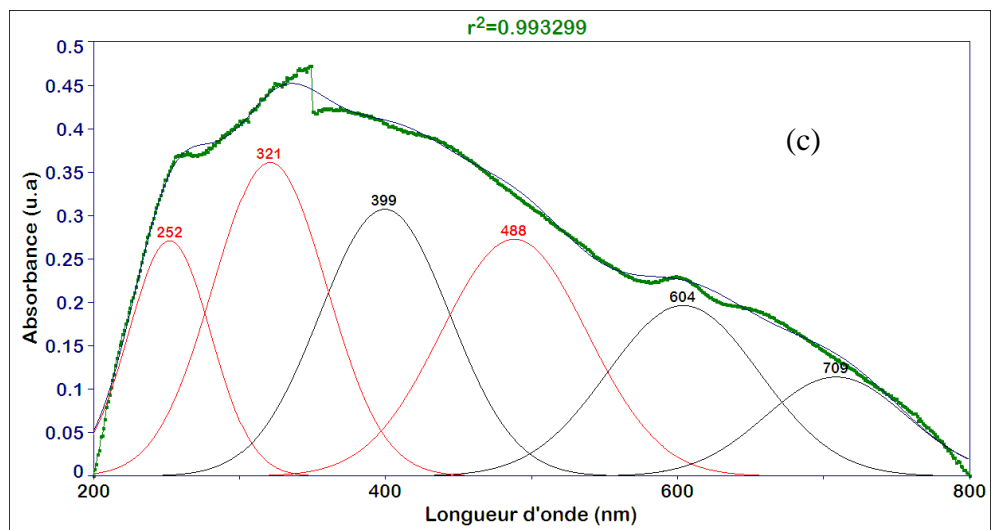
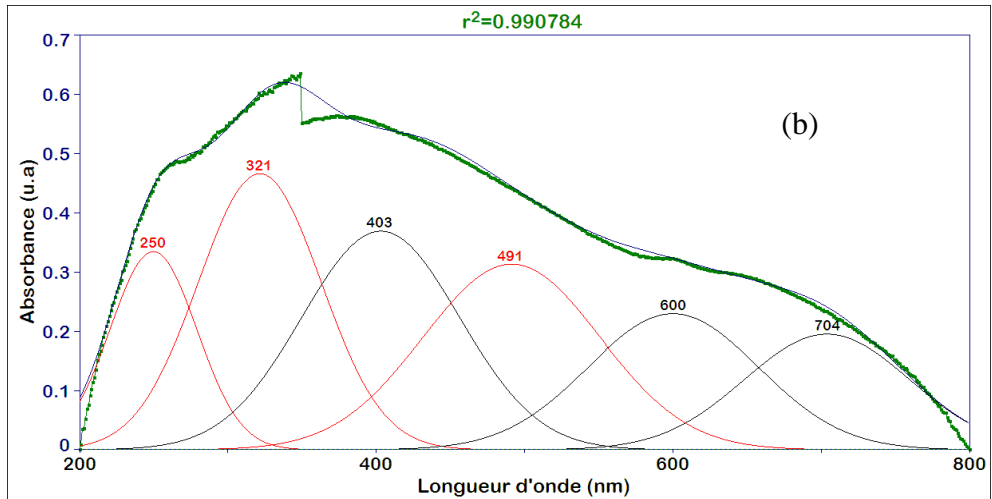


Figure III.20: Spectres UV-Vis des catalyseurs Ag/Co₃O₄ en fonction de la teneur en Ag et de la stratégie de synthèse.





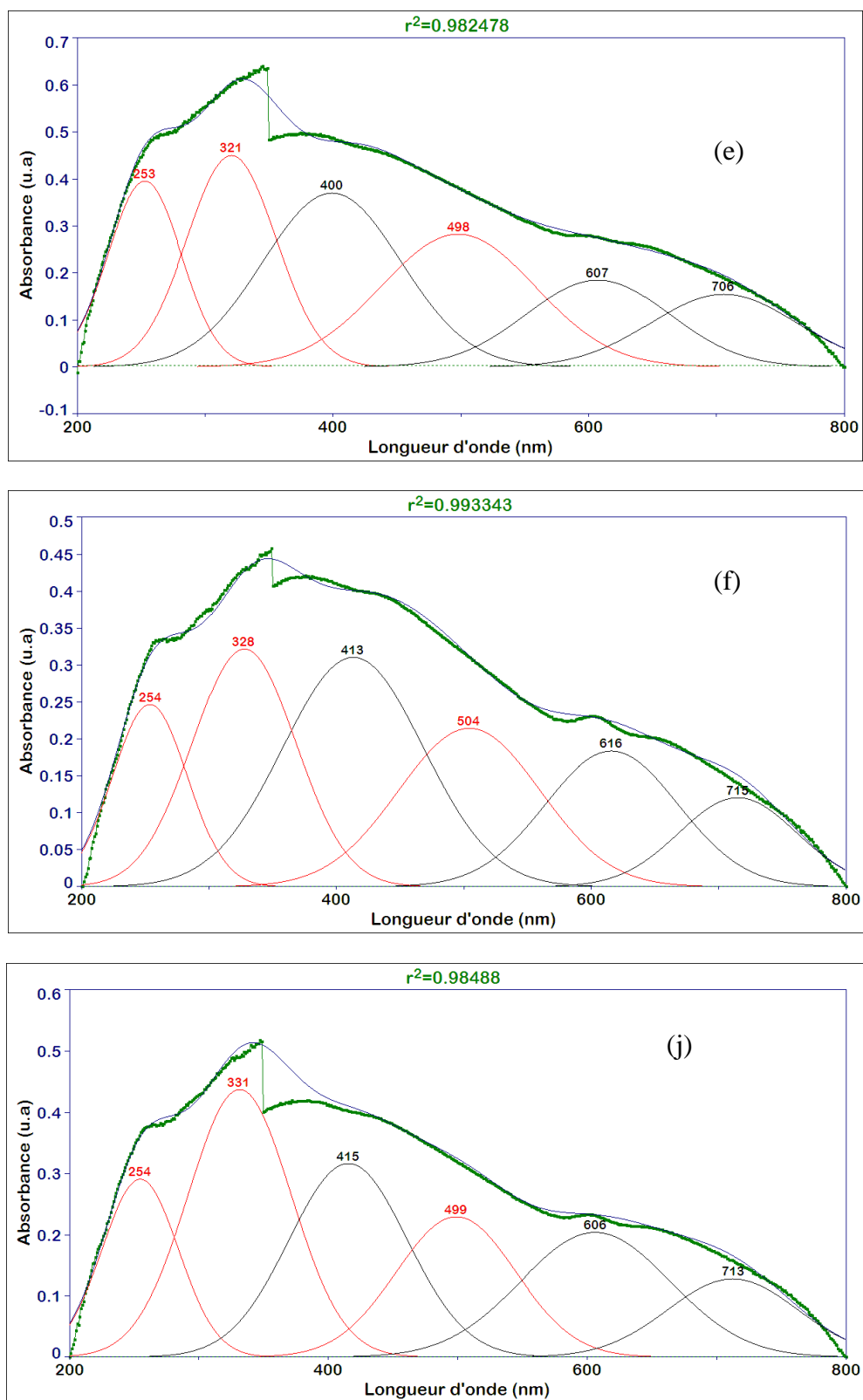


Figure III.21 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs: (a) Co_3O_4 , (b) 1%Ag/ Co_3O_4 (WI), (c) 4%Ag/ Co_3O_4 (WI), (d) 1%Ag/ Co_3O (DPU), (e) 4%Ag/ Co_3O_4 (DPU), (f) 1%Ag/ Co_3O_4 (IRC), (j) 4%Ag/ Co_3O_4 (IRC).

r^2 : représente le coefficient de détermination ou d'ajustement (Un r^2 de 1,0 est un ajustement parfait).

III.4. Conclusion:

Ce chapitre a concerné la caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur CeO_2 et Co_3O_4 mésoporeux préparés via trois stratégies de synthèse avec des teneurs de 1 et 4% en Ag. Nous avons utilisé différentes techniques ((DRX, adsorption d'azote, RTP et UV-Vis en RD) pour étudier l'évolution structurale et texturale des CeO_2 et Co_3O_4 mésoporeux en fonction de la stratégie de synthèse (WI, DPU et IRC) et de la teneur en Ag.

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que :

- les oxydes synthétisés (CeO_2 et Co_3O_4) par la méthode 'hard template' sont mésoporeux et caractérisés par une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée ;
- la structure et la texture de la cérine et de l'oxyde de cobalt mésoporeux sont maintenues après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quelque soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé ;
- les dispersions des particules d'Ag dans les catalyseurs 4%Ag/ Co_3O_4 (IRC) et 4% Ag/ Co_3O_4 (DPU) sont plus faibles que celles des catalyseurs 4%Ag/ Co_3O_4 préparés via la stratégie (WI) et à 1% Ag supportés sur cérine et oxyde de cobalt préparés via les trois méthodes ; une caractérisation par microscopie électronique serait indispensable pour confirmer ce résultat ;
- la présence d'Ag améliore significativement la réductibilité des oxydes mésoporeux- Co_3O_4 et CeO_2 . La diminution de la température de réduction pour les catalyseurs Ag/ Co_3O_4 est attribuée à l'épandage (spillover) de l'hydrogène du métal noble Ag vers le support Co_3O_4 ;
- la nature des espèces d'argent dans les catalyseurs dépend de la stratégie de synthèse et de la teneur en Ag ;
- le catalyseur 4%Ag/ CeO_2 (IRC) présente la plus faible température de réduction de Ag^{2+} en Ag^+ ou Ag^0 ; la présence simultanée de Ag^{2+} et Ag^+ est observée seulement pour 4%Ag/ CeO_2 (IRC) et 4%Ag/ CeO_2 (DPU) ;
- les pics de réduction des espèces Ag^{2+} en Ag^+ ou Ag^0 (<100°C) ne sont pas décelés sur les profils RTP des matériaux Ag/ Co_3O_4 ; quant aux pics de réduction attribués à la

réduction des espèces Ag^+ en Ag^0 ($>100^\circ\text{C}$), ils sont difficiles à mettre en évidence car ils pourraient se chevaucher avec le premier pic de réduction de Co_3O_4 .

- les nanoparticules Ag^0 sphériques sont présentes pour tous les catalyseurs Ag/CeO_2 et $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ et ceci quelque soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé.

Références

- [1] T. YANAGISAWA. The Preparation of Alkyl triethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63** (1990) 988-992.
- [2] J.S. BECK, Brevet USA N° 5057296, (1991).
- [3] T. TANEV. Titanium-containing mesoporous molecular, *Letters to nature*, **368** (1994) 321-323.
- [4] T. TANEV. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties, *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 2068-2079.
- [5] Q. HUO. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials, *Chemistry of Materials*, **8** (1996) 1147-1160.
- [6] D. ZHAO. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279** (1998) 548-552.
- [7] R. RYOO. Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network, *the Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 17718-17721.
- [8] C. Y.CHEN. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41, *Microporous Materials*, **2** (1993) 17-26.
- [9] F.B. HAMIDI. synthés de matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes. application en catalyse d'oxydation, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [10] T.F. TADROS. *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, (2005).
- [11] A.H.JANSSEN. Localization of Small Metal (Oxide) Particles in SBA-15 Using Bright-Field Electron Tomography, *the Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 10552–10556.
- [12] V. MEYNEN. Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **125** (2009) 170–223.
- [13] Q. HUO. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays, *Chemistry of Materials*, **6** (1994) 1176-1191.
- [14] Q. HUO. Generalized Synthesis of periodic surfactant inorganic Composite materials, *Letters of nature*, **368** (1994) 317-321.
- [15] D. HOA. Meso-/Nanoporous Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensor Applications, *Journal of Nanomaterials*, **2015** (2015) 1-14.
- [16] U. CIESLA. Surfactant Controlled Preparation of Mesostructured Transition-metal Oxide Compounds, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994) 1387-1388.

- [17] U. CIESLA. Formation of a porous zirconium oxophosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **35** (1996) 541-543.
- [18] J. FAN. Nanoparticle Assembly of Ordered Multicomponent Mesostructured Metal Oxides via a Versatile Sol-Gel Process, *Chemistry of Materials*, **18** (2006) 6391-6396.
- [19] C. MAK. A Lamellar Ceria Structure with Encapsulated Platinum Nanoparticles, *Nano Research*, **1** (2008) 474- 482.
- [20] H. YANG. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005) 1217-1231.
- [21] A.-H LU. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials *Advanced Materials*, **18** (2006) 1793–1805.
- [22] WANG. Nanocasted Synthesis of Mesoporous Metal Oxides and Mixed Oxides from Mesoporous Cubic (Ia3d) Vinylsilica, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8** (2008) 5652-5658.
- [23] P. YANG. Generalized syntheses of large-poremesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *letters to nature*, **396** (1998) 152-155.
- [24] A. H. LU. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids, *Comptes Rendus Chimie*, **8** (2005) 609–620.
- [25] W. SHEN. Mesoporous CeO₂ and CuO-loaded mesoporous CeO₂: Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property, *Microporous and Mesoporous Materials*, **85** (2005) 157–162.
- [26] Y.WANG. Nanocasted Synthesis of Mesoporous Metal Oxides and Mixed Oxides from Mesoporous Cubic (Ia3d) Vinylsilica, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8** (2008) 5652–5658.
- [27] P.JI. Ordered Mesoporous CeO₂ Synthesized by Nanocasting from Cubic Ia3d Mesoporous MCM-48 Silica: Formation, Characterization and Photocatalytic Activity, *Journal of Physical and Chemistry C*, **112** (2008) 17809–17813.
- [28] J. ROGGENBUCK. Mesoporous CeO₂: Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, **101** (2007) 335–341.
- [29] E. ROSSINYOL. Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **109** (2005) 57–63.
- [30] F. KERDI. Nouveaux carbones mésostructurés comme supports de nanoparticules d'or pour des oxydations sélectives aérobies, thèse de doctorat, L'université Claude Bernard Lyon 1, (2006).
- [31] A.-H. LU. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials, *Advanced Materials*, **18** (2006) 1793–1805.
- [32] M. TIEMANN. Repeated Templating, *Chemistry of Materials*, **3** (2008) 961–971.

- [33] Y. WANG. Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co_3O_4 Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica, *Advanced Materials*, **17** (2005) 53–56.
- [34] M. KANG. Preparation of stable mesoporous inorganic oxides via nano-replication technique, *Catalysis Today*, **93, 95** (2004) 695–699.
- [35] R. RYOO. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *the Journal of Physical Chemistry*, **103** (1999) 7743–7746.
- [36] Y. TAO. ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels, *Journal of American Chemistry Society*, **125** (2003) 6044–6045.
- [37] W. YUE. Synthesis of Porous Single Crystals of Metal Oxides via a Solid-Liquid Route, *Chemical Materials*, **19** (2007) 2359–2363.
- [38] F. YING. Highly active and stable mesoporous Au/CeO₂ catalysts prepared from MCM-48 hard-template, *Microporous and Mesoporous Materials* **142** (2011) 308–315.
- [39] L. XIAZHANGA. Modified-EISA synthesis of mesoporous high surface area CeO₂ and catalytic property for CO oxidation, *Journal of Rare Earths*, **27** (2009) 943–947.
- [40] T. BREZESINSKIA. Mesostructured Crystalline Ceria with a Bimodal Pore System Using Block Copolymers and Ionic Liquids as Rational Templates, *Chemical Materials* **17** (2005) 1683–1690.
- [41] D. M. LYONS. Surface Studies of Ceria and Mesoporous Ceria Powders by Solid-State ¹H MAS NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 4607–4617.
- [42] M. LUNDBERG. Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide, *Microporous and Mesoporous Materials* **54** (2002) 97–103.
- [43] D. TERRIBILE. Unusual Oxygen Storage/Redox Behavior of High-Surface-Area Ceria Prepared by a Surfactant-Assisted Route, *Chemical Materials*, **9** (1997) 2676–2678.
- [44] S. MIAO. Ionic liquid-mediated synthesis of crystalline CeO₂ mesoporous films and their application in aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Microporous and Mesoporous Materials* **117** (2009) 386–390.
- [45] ARANDA. Total Oxidation of Naphthalene Using Mesoporous CeO₂ Catalysts Synthesized by Nanocasting from Two Dimensional SBA-15 and Three Dimensional KIT-6 and MCM-48 Silica Templates, *Catalysis Letters*, **134** (2010) 110–117.
- [46] Y. SU. Effect of Different Pore Structures on the Surface Textures of the Cu-Doped CeO₂ Catalysts and Applied for CO Catalytic Oxidation, *Catalysis Surveys from Asia*, **19** (2015) 129–139.
- [47] Y. SU. Enhanced Catalytic Performance of Three-Dimensional Ordered Mesoporous Transition Metal (Co, Cu, Fe)-Doped CeO₂ Catalysts for CO Catalytic Oxidation, *Catalysis Surveys from Asia*, **19** (2015) 68–77.

- [48] S. SUN. Influence of textural parameters on the catalytic behavior for CO oxidation over ordered mesoporous Co_3O_4 , *Applied Catalysis B: Environmental*, **97** (2010) 284–291.
- [49] P. SHU. Formation of mesoporous Co_3O_4 replicas of different mesostructures with different pore sizes, *Microporous and Mesoporous Materials* **123** (2009) 314–323.
- [50] Y. REN. Tailoring the pore size/wall thickness of mesoporous transition metal oxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121** (2009) 90–94.
- [51] T. E. DAVIES. Nanocrystalline cobalt oxide: a catalyst for selective alkane oxidation under ambient conditions, *Chemical Communications*, **32** (2006) 3417–3419.
- [52] L.F. LIOTTA. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co_3O_4 – CeO_2 interaction and catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, **66** (2006) 217–227.
- [53] B.E. SOLSONA. Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide, *Applied Catalysis A: General*, **312** (2006) 67–76.
- [54] J. ŁOJEWSKA. Engineering and chemical aspects of the preparation of microstructured cobalt catalyst for VOC combustion, *Catalysis Today*, **101** (2005) 81–91.
- [55] J. HABER. Kinetic Studies as a Method to Differentiate between Oxygen Species Involved in the Oxidation of Propene, *Journal of Catalysis*, **190** (2000) 320–326.
- [56] B.E. SOLSONA. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts, **84** (2008) 176–184.
- [57] Q. LIU. Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane, *Journal of Catalysis*, **263** (2009) 104–113.
- [58] T. GARCIA. Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route, *Applied Catalysis A: General*, **386** (2010) 16–27.
- [59] H. AZZI. Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [60] Z. BAILICHE. Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [61] S. YAZDANI. The chemistry concerned with the sonochemical-assisted synthesis of CeO_2 /poly (amicacid) nanocomposites, *Turkish Journal of Chemistry*, **38** (2014) 388–401.
- [62] IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, A., Part 1 Colloid and Surface and P.A.C. Chemistry, **31** (1972) 578.
- [63] Y. WANG. Synthesis of morphology-controllable mesoporous Co_3O_4 and CeO_2 , *Journal of Solid State Chemistry*, **183** (2010) 277–284.

- [64] AOUAD. S. Etude des propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides à base de ruthénium : applications dans des réactions d'intérêts environnementaux : oxydation des suies, des COV et vaporeformage du méthanol, thèse de Doctorat. Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, (2007).
- [65] ABI-AAD. E. Préparations, caractérisations et aspects catalytiques d'oxydes ternaires à base de cuivre, aluminium et cérium, Thèse de Doctorat. Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, (1996).
- [66] EL-AYADI. H. Thèse de doctorat. Dunkerque : Université du Littoral Côte d'Opale, (2010).
- [67] F.YU. Investigation of CO and formaldehyde oxidation over mesoporous Ag/Co₃O₄ catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, **22** (2013) 845–852.
- [68] L. F. LIOTTA. Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄–CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃, *Catalysis Letters*, **127** (2009) 270–276.
- [69] F. WYRWALSKI. Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **70** (2007) 393–399.
- [70] A.CHARMOT. Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique, thèse de doctorat. L'université de Poitiers, (2010).
- [71] Z. QU. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation, *Chemical Engineering Journal*, **229** (2013) 522–532.
- [72] M.I. ZAKI. Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies, s.l. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **127** (1997) 47-56.
- [73] H. LIU. Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂–TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light, **223** (2011) 157–164.
- [74] Y. OKAMOTO. Preparation and characterization of highly dispersed cobalt oxide and sulfide catalysts supported on silica, *Journal of Physical and Chemistry*, **95** (1991) 310–319.
- [75] T. ATALOGLOU. Kinetics of Adsorption of the Cobalt Ions on the “Electrolytic Solution/ γ -Alumina” Interface, *Journal of Physical and Chemistry*, **109** (2005) 4599–4607.
- [76] S. TODOROVAA. Metal states in cobalt- and cobalt–vanadium-modified MCM-41 mesoporous silica catalysts and their activity in selective hydrocarbons oxidation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **113** (2008) 22–30.
- [77] A. Y. KHODAKOV, Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas, *Journal of Catalysis*, **206** (2002) 230-241.

- [78] J. YAN. Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst, *Journal of Catalysis*, **172** (1997) 178-186.
- [79] M. SKAF. Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation, thèse de doctorat, Université du Littoral Côte D'opale et University of Balamand (2013).
- [80] X. S. LI. The synthesis of Ag-doped mesoporous TiO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, **111** (2008) 639–642.
- [81] S.I. Mogal. Single-Step Synthesis of Silver-Doped Titanium Dioxide: Influence of Silver on Structural, Textural, and Photocatalytic Properties, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **53** (2014) 5749–5758.
- [82] D. ANDREEVA. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts, *Catalysis Today*, **72** (2002) 51–57.
- [83] J. A. Tossell. Oxygen→ metal charge transfer energies in minerals, *Lunar and Planetary institute*, (1979) 1236-1238.
- [84] A. C. GLUHOI. Alkali (earth)-doped Au/Al₂O₃ catalysts for the total oxidation of propene, *Journal of Catalysis*, **232** (2005) 96–101.
- [85] S. EUSTIS. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, **35** (2006) 209–217.
- [86] R. ZANELLA. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis* **222** (2004) 357–367.
- [87] A. LEDO. Synthesis of Ag clusters in microemulsions: A time-resolved UV–vis and fluorescence spectroscopy study, *Physica B*, **398** (2007) 273–277.
- [88] G. C. PAPAVALASSILIOU. Optical properties of small inorganic and organic metal particles, *Progress in Solid State Chemistry*, **12** (1979) 185-271.
- [89] H. CHAKER. Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques, thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [90] B. BAI. Positive Effects of K⁺ Ions on Three-Dimensional Mesoporous Ag/Co₃O₄ Catalyst for HCHO Oxidation, *ACS Catalysis*, **4** (2014) 2753–2762.
- [91] H. DUAN. Study of the Redox Properties of Noble Metal/Co₃O₄ by Electrical Conductivity Measurements, *Catalysis Letters*, **124** (2008) 318–323.
- [92] D. Xu. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru, *Catalysis Letters*, **102** (2005) 229–235.

- [93] G. JACOBS. Fischer–Tropsch synthesis: study of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al₂O₃ catalysts by in situ EXAFS/XANES of Co K and Re L_{III} edges and XPS, *Applied Catalysis A*, **264** (2004) 203–212.
- [94] G. CHEN. Doping nano-Co₃O₄ surface with bigger nanosized Ag and its photocatalytic properties for visible light photodegradation of organic dyes, *Applied Surface Science* **11** (2015) 1-22.
- [95] P. N. R. KISHORE. Synthesis of Ag–Co₃O₄ and Ag–NiO Nanocomposites by Two Different Chemical Methods, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013) 2795–2803.

CHAPITRE IV

Applications catalytiques :

- Oxydation du propène
- Réduction des NO_x par le propène.

IV. Introduction :

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus d'une part dans l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le propène, et d'autre part la réduction des NOx par le propène sur les catalyseurs Ag/CeO₂ mésoporeux et Ag/Co₃O₄ mésoporeux. L'objectif est à la fois de mieux connaître le comportement catalytique des solides à base d'argent dans les deux réactions et d'étudier l'influence de la stratégie de synthèse et celle de la teneur en argent sur la réactivité des catalyseurs Ag/oxyde mésoporeux.

L'intérêt d'étudier ces deux réactions est de voir l'influence de la présence d'un deuxième polluant sur le comportement des catalyseurs testés.

L'oxydation du propène et la réduction des NOx sur les solides CeO₂, Co₃O₄, et 1% et 4% Ag supportés sur CeO₂ et Co₃O₄ préparés par (WI), (DPU) et (IRC) sont effectuées selon les modes opératoires et les conditions réactionnelles décrits dans le paragraphe II.3 (chapitre II). Avant chaque test catalytique, le catalyseur (100 mg) est traité sous air à 150°C pendant 30 minutes afin de le réactiver et d'éliminer les molécules d'eau physisorbées à la surface.

Dans l'oxydation du propène l'activité des catalyseurs est donnée par la température à laquelle le taux de conversion du propène vaut 50% (T₅₀). Les produits de réaction obtenus sur tous les catalyseurs que nous avons préparés sont uniquement CO₂ et H₂O, quelle que soit la température de réaction.

IV.1. Oxydation du propène et Réduction des NOx en présence du propène sur les catalyseurs Ag/CeO₂ :

Les différents solides ont tout d'abord été évalués dans la réaction d'oxydation totale du propène puis dans la réduction des NOx en présence du propène.

Les Figures IV.1 (A, B), IV.2 (A, B), IV.3 (A, B) présentent l'évolution du taux de conversion du propène en absence (A) et en présence (B) de NOx en fonction de la température de la réaction sur des catalyseurs 1% et 4% Ag/CeO₂ préparés respectivement par (WI), (DPU) et (IRC). Les conversions des NOx (trait pointillé) sont également représentées dans les figures B.

Les valeurs de T₅₀ pour l'oxydation totale du propène sur les différents catalyseurs en absence et en présence des NOx sont présentées dans le tableau IV.1.

CHAPITRE IV : applications catalytiques

Notons que la cérine mésoporeuse non dopée est inactive dans l'oxydation du propène en absence et en présence des NO_x contrairement à ce qui a été obtenu par Bailiche [1] dans l'oxydation du toluène sur le même type de support où une conversion de 100% est atteinte à 297°C. Skaf et al. [2] ont reporté que sur la cérine préparée par la voie sol gel la conversion du propène est de 85% à 400°C. L'inactivité de la cérine mésoporeuse non dopée vis-à-vis de l'oxydation du propène paraît surprenante étant donné sa grande capacité à stocker de l'oxygène, cette inactivité reste pour le moment inexpliquée.

Il est important de noter qu'après dopage à l'argent de la cérine mésoporeuse et quelles que soient la stratégie de synthèse et la teneur en argent les catalyseurs résultants sont actifs dans l'oxydation du propène et dans la réduction des NO_x (tableau IV.1 et figures IV.1, IV.2 et IV.3). Il est à noter que les performances dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en argent. La conversion du propène est exaltée quand la teneur en argent augmente et ceci en présence et en absence des NO_x et quelle que soit la stratégie de synthèse ; elle varie entre 26% et 85% lorsque les catalyseurs à 1%Ag sont utilisés (courbes rouges). Par contre avec les catalyseurs 4%Ag/ CeO_2 (courbes vertes), la totalité du propène est convertie à des températures inférieures à 400°C. Les catalyseurs sont classés par comparaison du taux de conversion du propène obtenu à la température T_{50} . Le classement des activités des catalyseurs dans l'oxydation du propène en absence de NO_x par ordre décroissant est le suivant: 4%Ag/ CeO_2 (IRC)>4%Ag/ CeO_2 (WI)>1%Ag/ CeO_2 (IRC)>4%Ag/ CeO_2 (DPU)>1%Ag/ CeO_2 (WI)>1%Ag/ CeO_2 (DPU).

Le classement est différent en présence des NO_x : 4%Ag/ CeO_2 (IRC)>4%Ag/ CeO_2 (WI)>4%Ag/ CeO_2 (DPU)>1%Ag/ CeO_2 (WI)>1%Ag/ CeO_2 (IRC)>1%Ag/ CeO_2 (DPU) ; il faut cependant noter que le meilleur catalyseur 4%Ag/ CeO_2 (IRC) ainsi que le catalyseur le moins actif sont les mêmes en présence et en absence des NO_x .

Les résultats exposés dans cette partie montrent bien que l'oxydation du propène en présence et en absence des NO_x est catalysée par l'argent, l'oxyde de cérium jouant le rôle d'un réservoir d'oxygène favorisant la circulation de l'oxygène entre les espèces d'argent, le support et le polluant; il a été reporté [2] que l'activité catalytique de 10%Ag/ CeO_2 (CeO_2 préparée par voie sol gel) est attribuée à la présence des espèces Ag^{2+} qui exaltent le potentiel redox des solides en créant trois différents couples rédox $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^0$ et Ag^+/Ag^0 .

CHAPITRE IV : applications catalytiques

La meilleure activité de 4%Ag/CeO₂ (IRC) pourrait être attribuée à la présence simultanée de Ag²⁺ et Ag⁺ (tableau IV.1), il faut cependant noter que Ag²⁺ et Ag⁺ sont également présents dans 4%Ag/CeO₂ (DPU) qui est moins actif que 4%Ag/CeO₂(WI) et 1%Ag/CeO₂(IRC) qui ne renferment que Ag⁺. Notons également que les températures de réduction des espèces Ag²⁺ et Ag⁺ sont plus faibles dans le catalyseur 4%Ag/CeO₂ (IRC) ce qui pourrait expliquer cette meilleure activité. Les résultats RTP (chapitre III.3.1.3) ont montré pour 4%Ag/CeO₂ (IRC) que le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers la température la plus basse comparativement aux autres catalyseurs ce qui pourrait être attribué à une meilleure dispersion des particules d'argent comme cela a été observé dans le cas de l'or [3] ce qui pourrait également expliquer l'activité plus élevée de ce catalyseur. Une caractérisation par MET est cependant nécessaire pour voir s'il y a corrélation entre la taille des particules d'argent et l'activité des catalyseurs.

Tableau IV.1: Températures de demi-conversion (T₅₀) des matériaux Ag/CeO₂ pour l'oxydation totale du propène en présence et en absence de NOx et nature des espèces Ag présentes dans les catalyseurs ainsi que leurs températures de réduction.

Catalyseur	Température d'oxydation du propène T ₅₀ (°C)	Température d'oxydation du propène en présence du NO T ₅₀ (°C)	Espèces d'Ag mise en évidence	Température de réduction (°C) (RTP)
CeO ₂	-	-	-	-
1% Ag/CeO ₂ (WI)	290	333	Ag ²⁺	99
4% Ag/CeO ₂ (WI)	221	247	Ag ⁺	169
1% Ag/CeO ₂ (DPU)	344	355	Ag ⁺	157
4% Ag/CeO ₂ (DPU)	260	290	Ag ²⁺ et Ag ⁺	89 et 169
1% Ag/CeO ₂ (IRC)	240	345	Ag ⁺	121
4% Ag/CeO ₂ (IRC)	159	245	Ag ²⁺ et Ag ⁺	86 et 117

Notons que l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à la surface spécifique des catalyseurs (tableau IV.2).

CHAPITRE IV : applications catalytiques

Tableau IV.2: Températures de demi-conversion (T_{50}) des matériaux Ag/CeO₂ pour l'oxydation totale du propène en présence et en absence de NO_x et surfaces spécifiques des catalyseurs.

Catalyseur	Température d'oxydation du propène T_{50} (°C)	Température d'oxydation du propène en présence du NO T_{50} (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
CeO ₂	-	-	113
1% Ag/CeO ₂ (WI)	290	333	134
4% Ag/CeO ₂ (WI)	221	247	149
1% Ag/CeO ₂ (DPU)	344	355	132
4% Ag/CeO ₂ (DPU)	260	290	123
1% Ag/CeO ₂ (IRC)	240	345	108
4% Ag/CeO ₂ (IRC)	159	245	99

Le tableau IV.1 montre que l'oxydation du propène est inhibée en présence des NO_x et ceci quelles que soient la stratégie de synthèse et la teneur en Ag ; ceci pourrait être attribué à une adsorption compétitive du propène et des NO_x sur les sites actifs des catalyseurs.

Il est à noter que sur le catalyseur optimal 4% Ag/CeO₂ (IRC) la conversion totale du propène est obtenue à une température très basse égale à 159°C ; en présence des NO_x la conversion totale du propène est atteinte à 400°C ce qui met bien en évidence l'effet inhibiteur des NO_x dans l'oxydation du propène.

Il est important de noter que le catalyseur 4% Ag/CeO₂(IRC) est plus actif que les catalyseurs avec une teneur plus importante en Ag, 10% Ag/CeO₂ (CeO₂ étant préparé par voie sol-gel et Ag est introduit par imprégnation et DPU dans l'oxydation du propène réalisée dans les mêmes condition, la T_{50} est de 159°C sur 4% Ag/CeO₂ (IRC) contre 173°C et 261°C respectivement sur 10% Ag/CeO₂ (Imp) et 10% Ag/CeO₂ (DP) [2] ; cette meilleure activité pourrait être attribuée d'une part à la mésoporosité de la cérine et d'autre part à la stratégie de synthèse des catalyseurs Ag/CeO₂ (IRC) par réduction des précurseurs d'Ag par le citrate trisodique.

Qu et al.[4] ont étudié l'oxydation du monoxyde de carbone sur une cérine mésoporeuse préparée par hard template et soft template, et dopée à l'argent ; ils ont reporté que la cérine mésoporeuse préparée par hard template dont les cristallites sont de plus faible taille interagirait plus fortement avec Ag ; en outre une grande quantité d'espèces O₂⁻ et de

CHAPITRE IV : applications catalytiques

lacunes d'oxygène qui jouent un rôle important dans la stabilité et la dispersion d'Ag sont formées sur cette cérine mésoporeuse. Après dopage à l'argent une partie des électrons est transférée d'Ag à la cérine via l'interface Ag-CeO₂. Ils ont reporté que l'addition d'Ag sur cette cérine est plus apte à exalter la réduction de l'oxygène de surface de la cérine et à promouvoir la formation d'espèces actives d'oxygène adsorbées à la surface.

Bailiche a également reporté que le catalyseur à base d'or supporté sur une cérine mésoporeuse préparé par hard template est plus actif dans l'oxydation totale du toluène que celui supporté sur une cérine conventionnelle [5].

Les figures IV1b, 2b et 3b représentent les conversions du NO_x (trait pointillé) ainsi que la conversion du propène en présence du NO_x (trait plein). Lorsque la température augmente graduellement, la conversion de NO_x augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue ce qui s'explique par le fait que lorsque le propène est presque complètement oxydé, la conversion de NO_x diminue, puisque l'agent réducteur (propène) est presque complètement converti en CO₂ et H₂O. Ces résultats sont accord avec ceux reportés par d'autres auteurs sur la réduction des NO_x par les hydrocarbures sur d'autres types de catalyseurs [6-9].

Le tableau IV.3 et la figure IV.4 montrent qu'une meilleure conversion des NO_x est obtenue sur le catalyseur 4% Ag/CeO₂ (IRC), la conversion maximale (48%) sur ce catalyseur est obtenue à la température de 281°C. Notons que la conversion maximale des NO_x est exaltée quand la teneur en Ag augmente et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse comme cela a été observé dans l'oxydation du propène en absence et en présence des NO_x ce qui pourrait être attribué à une densité plus importante des sites actifs. Rappelons que la caractérisation par UV-Vis a montré l'absence de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique pour les catalyseurs 4% Ag/CeO₂ (WI, DPU, IRC) attribuée à la présence de très petites particules d'argent (<2 nm) [10, 11]. Ceci pourrait également expliquer l'exaltation de l'activité dans l'oxydation du propène et dans la réduction sélective des NO_x quand la teneur en Ag passe de 1% à 4%. Il est important de noter que les catalyseurs sont totalement sélectifs en N₂, nous n'observons pas de formation de N₂O.

Amin et al. [12] ont étudié l'influence des co-cations Cr et Ag sur l'activité des matériaux Cu/CeO₂ dans la réaction de réduction catalytique sélective de NO par le propène à 400°C sous les conditions suivantes : 2000 ppm NO, 2000 ppm C₃H₆, 10% O₂ complété par He, (F/W = 10,800 mL/ (gcat h)). Le catalyseur 3% Ag/CeO₂ a présenté une conversion de 31,5% en NO_x et 45,4% en propène. Les meilleures performances ont été obtenues sur le

CHAPITRE IV : applications catalytiques

matériau Cu/Ag/CeO₂ ce qui a été attribué à une meilleure dispersion des oxydes métalliques ce qui a entraîné une meilleure interaction métal-support. Ces mêmes auteurs ont reporté que la présence de l'oxygène est un facteur crucial pour promouvoir la réduction catalytique sélective de NO par le propène.

Tableau IV.3: Conversions maximales de NO_x et les températures correspondantes au maximum de conversion de NO_x (T_{max}) sur les matériaux Ag/CeO₂.

Catalyseur	Conversions maximales de NO _x (%)	Les températures de conversions maximales de NO _x (°C)
CeO ₂	-	-
1% Ag/CeO ₂ (WI)	21	330
4% Ag/CeO ₂ (WI)	25	280
1% Ag/CeO ₂ (DPU)	28	369
4% Ag/CeO ₂ (DPU)	40	330
1% Ag/CeO ₂ (IRC)	22	268
4% Ag/CeO ₂ (IRC)	48	281

Il a été reporté que les espèces d'argent oxydées favorise la réduction de NO en N₂ [13, 14] et que les particules métalliques d'argent sont plus actives dans les réactions d'oxydation [13, 14]. Les catalyseurs à base d'Ag actifs dans la réduction sélective des NO_x contiennent donc une série d'espèces d'Ag et l'équilibre entre les espèces d'Ag oxydées et les particules métalliques d'Ag est crucial [15, 16].

Il serait donc intéressant de caractériser nos catalyseurs par MET pour une meilleure interprétation de leurs performances catalytiques.

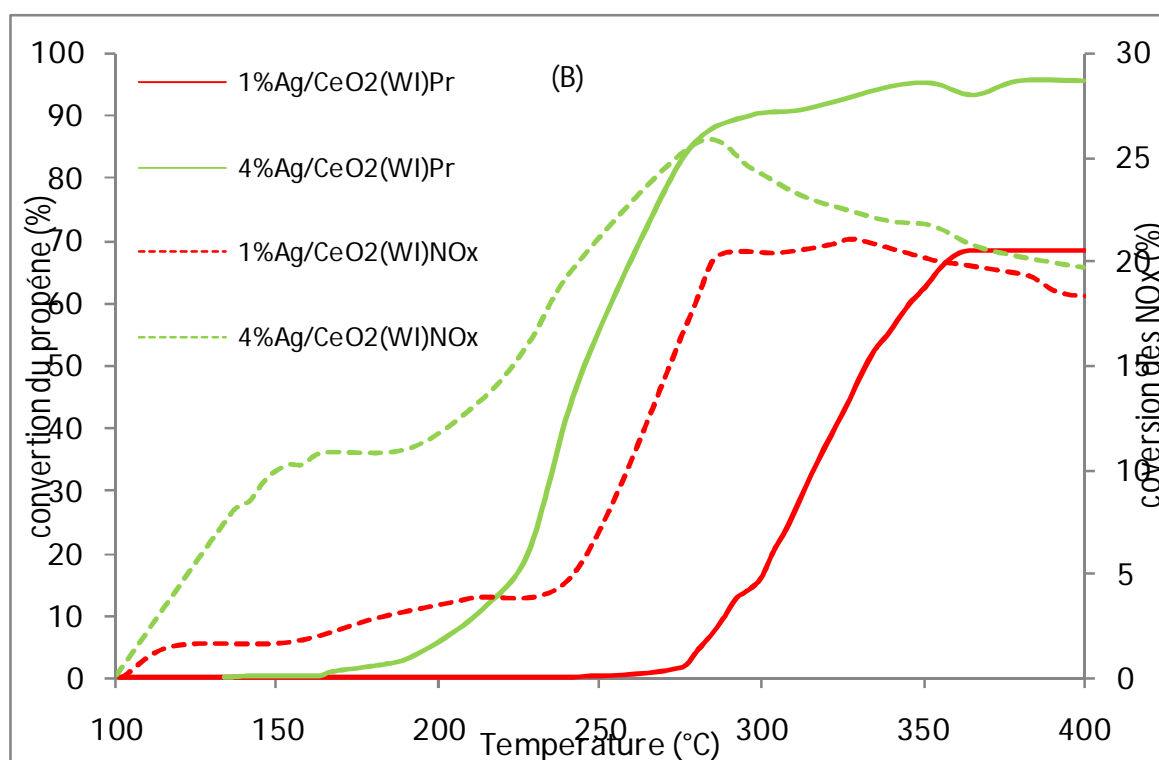
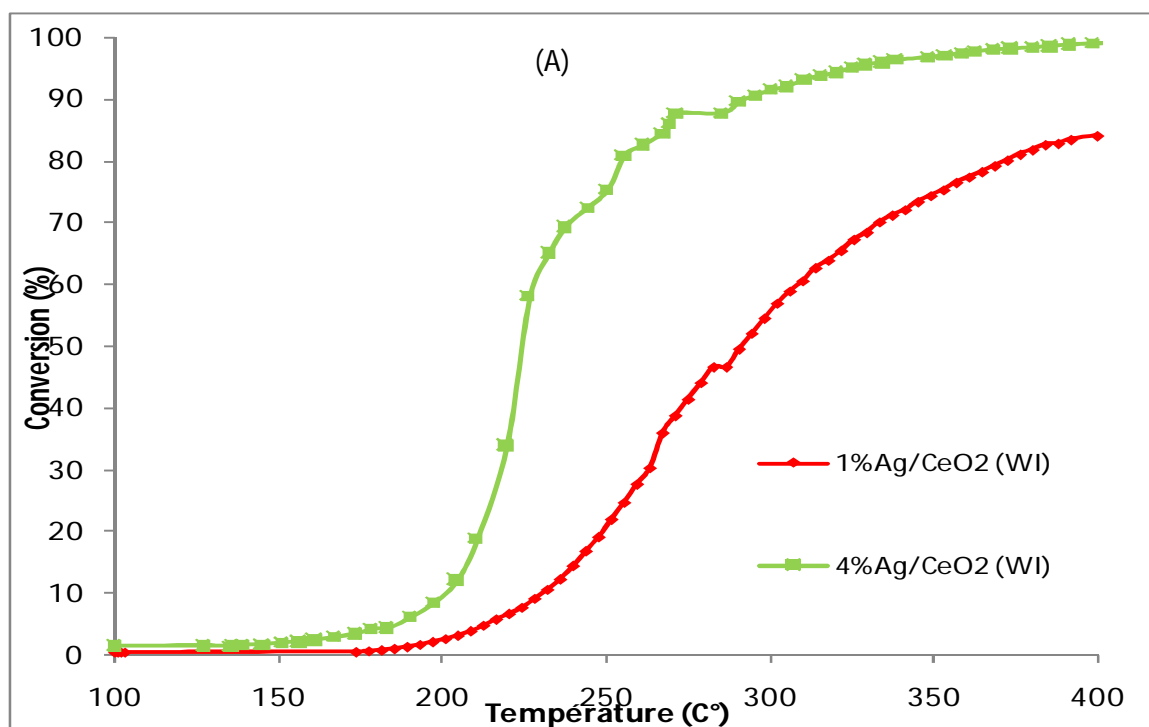


Figure IV.1. Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs 1% et 4%Ag/CeO₂ (WI). A : conversion du propène en absence des NO_x ; B : conversion du propène en présence des NO_x.

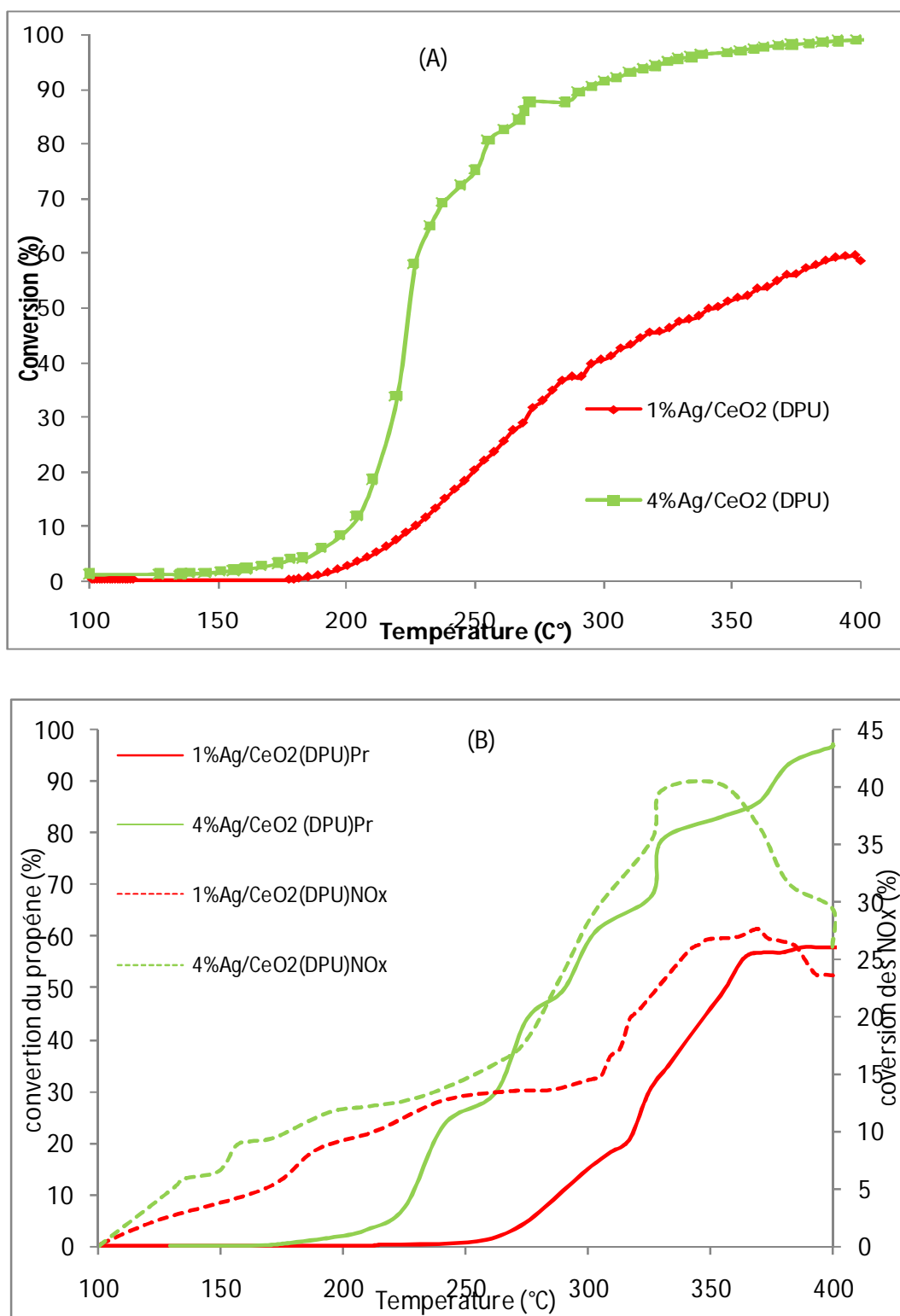


Figure IV.2. Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs 1% et 4%Ag/CeO₂ (DPU). A : conversion du propène en absence des NO_x ; B : conversion du propène en présence des NO_x.

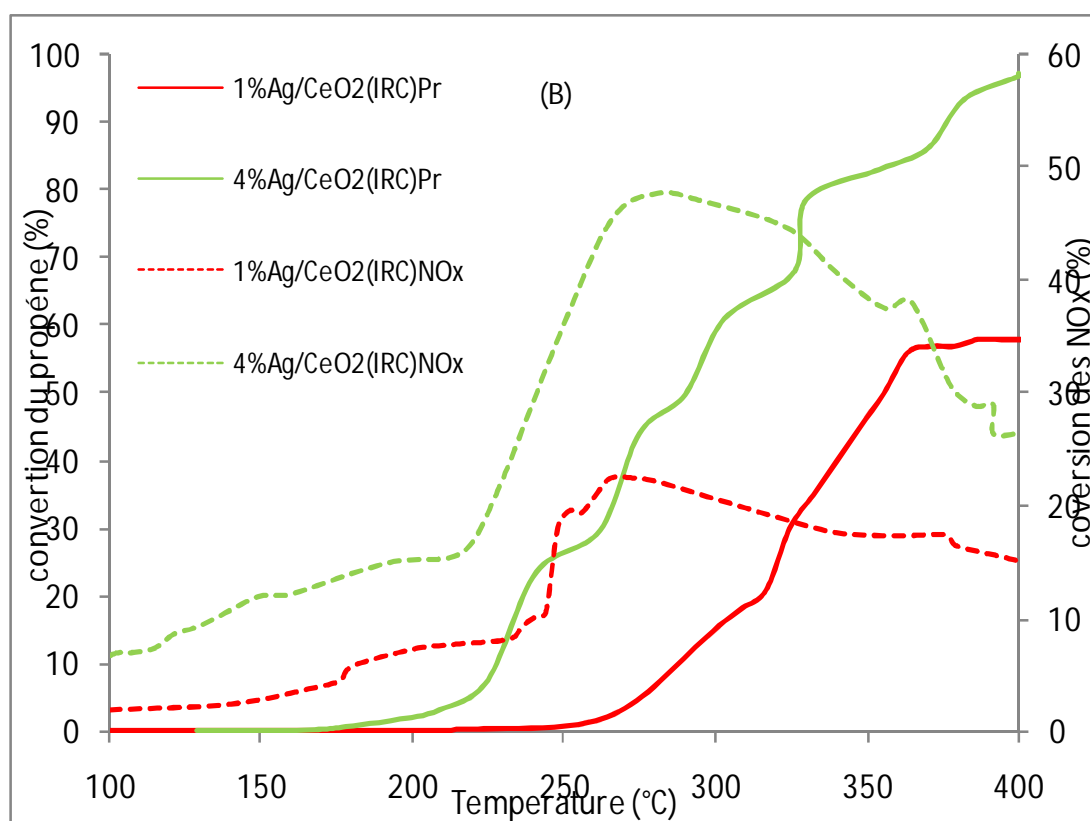
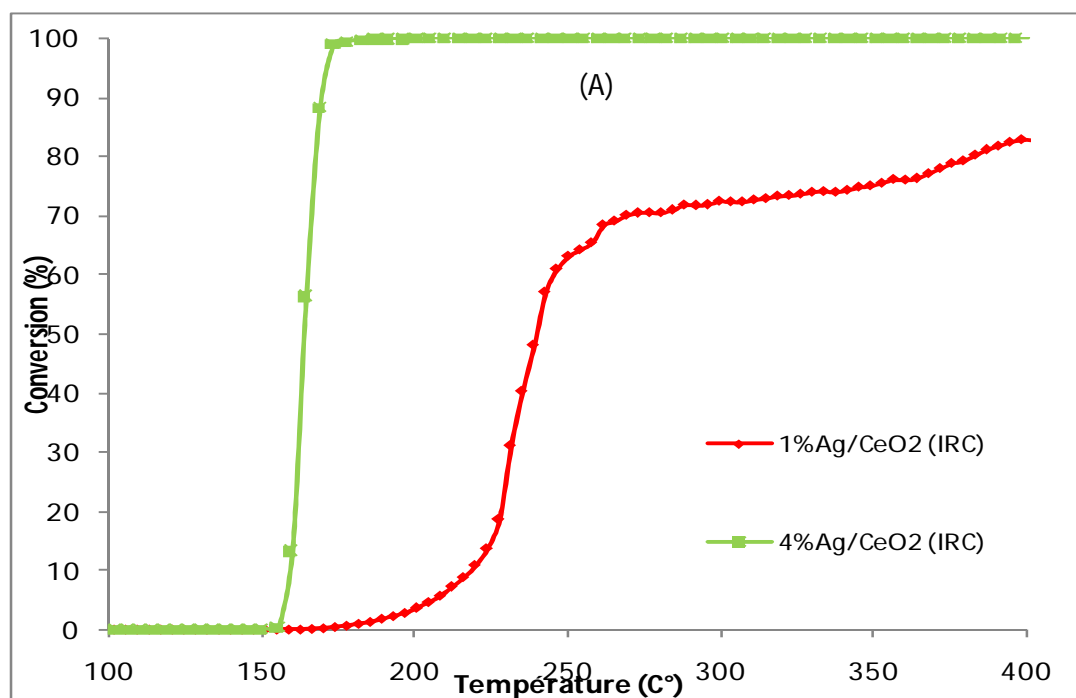


Figure IV.3. Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs 1% et 4%Ag/CeO₂ (IRC). A : conversion du propène en absence des NOx ; B : conversion du propène en présence des NOx.

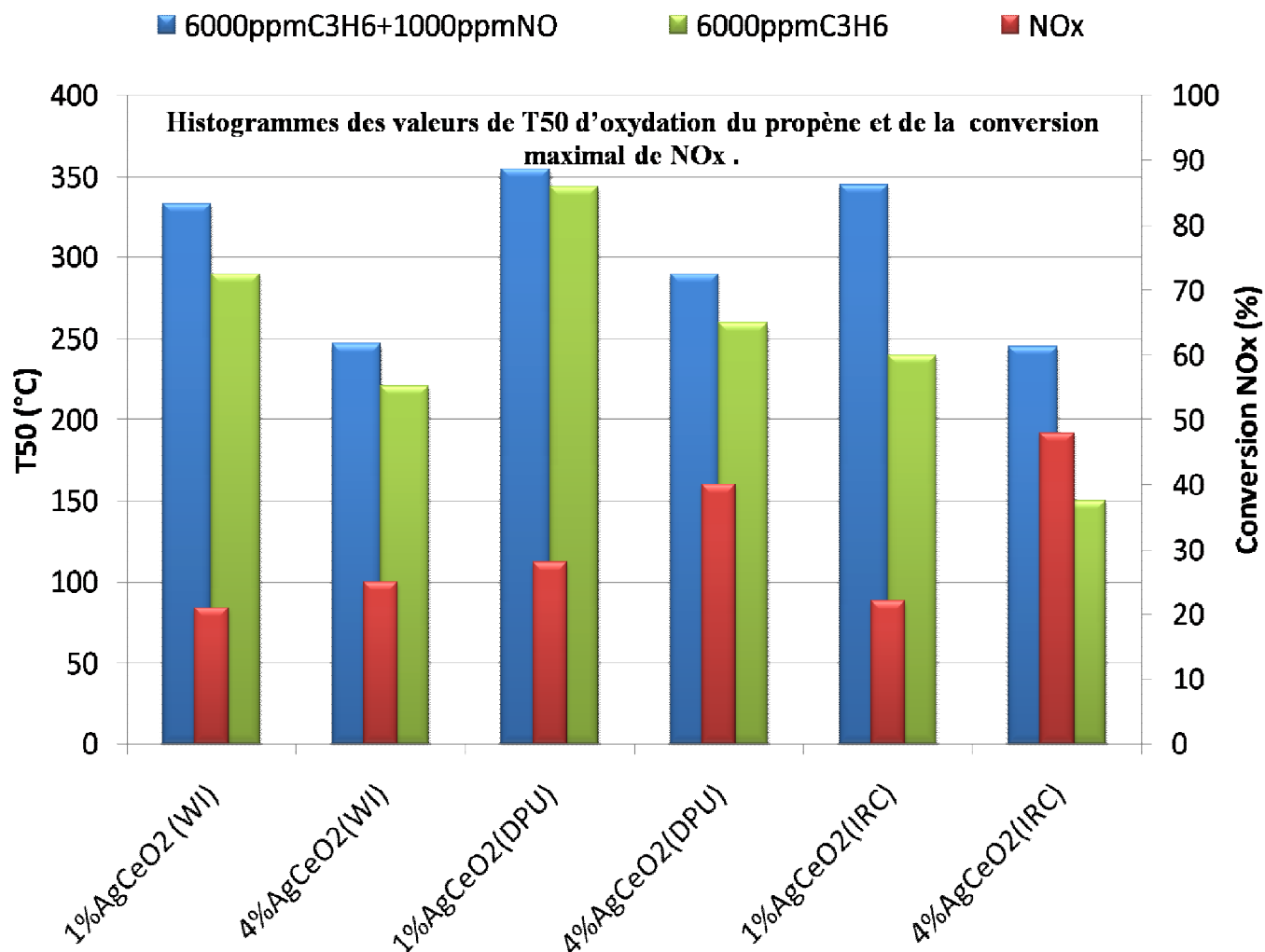


Figure IV. 4. T50 de l'oxydation du propène en présence et en absence des NOx et conversion maximale des NOx sur les catalyseurs Ag/CeO₂.

Il ressort de cette étude que l'activité des catalyseurs Ag/cérine mésoporeuse en oxydation du propène et réduction des NOx dépend essentiellement de la méthode de préparation et de la teneur en Ag ce qui est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs sur les catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de cérium [2, 17].

IV.1.1. Stabilité du catalyseur 4%Ag/CeO₂(IRC):

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction.

L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur optimal 4%Ag/CeO₂(IRC).

Pour étudier la stabilité d'un catalyseur, il faut que la conversion initiale ne soit pas totale ; la conversion du propène et celle du NO_x respectivement à environ 50% et 25% ont été choisies dans le but d'augmenter la désactivation possible du catalyseur au cours du temps. Le test a été effectué pendant 50 h. La figure IV.6 montre que l'activité reste inchangée au cours du temps de la réaction. De plus, il est important de noter que les catalyseurs restent totalement sélectifs en CO₂ et H₂O ce qui montre la grande stabilité de ce catalyseur. Cette stabilité pourrait s'expliquer par les mésopores de la cérine qui permettent une meilleure diffusion des réactifs et des produits réduisant considérablement les réactions secondaires conduisant au coke [18].

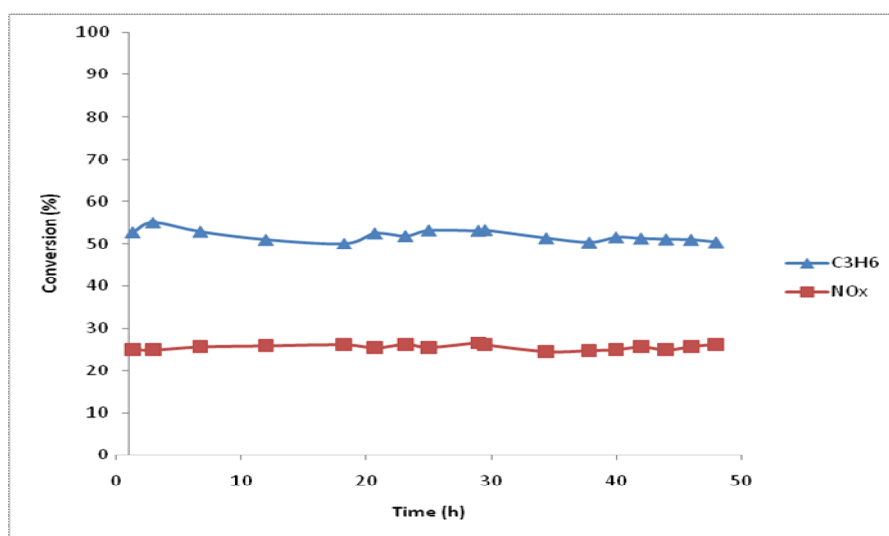


Figure IV.5: Evolution de la conversion du propène et des NO_x en fonction du temps à 240°C sur le catalyseur 4%Ag/CeO₂ mésoporeux.

IV.2. Oxydation du propène et réduction des NO_x en présence du propène sur les catalyseurs Ag/ Co₃O₄:

Les Figures IV.6 (A, B), IV.7 (A, B), IV.8 (A, B) présentent l'évolution du taux de conversion du propène en absence (A) et en présence (B) de NO_x en fonction de la température de la réaction sur des catalyseurs 1% et 4%Ag/Co₃O₄ préparés respectivement par (WI), (DPU) et (IRC). Les conversions des NO_x (trait pointillé) sont également représentées dans les figures B.

Les valeurs de T50 pour l'oxydation totale du propène sur les différents catalyseurs en absence et en présence des NO_x sont présentées dans le tableau IV.4. Le tableau IV.6 résume les conversions maximales de NO_x et les températures correspondantes sur les catalyseurs Ag/Co₃O₄.

Il est à noter que les performances des catalyseurs Ag/Co₃O₄, comme pour les catalyseurs Ag/CeO₂, dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en argent. La conversion du propène est exaltée quand la teneur en argent augmente de 1 à 4% et ceci en présence et en absence des NO_x et quelle que soit la stratégie de synthèse. En outre les figures IV.6, 7, 8, montrent que la conversion du propène est de 100%, en présence et en absence des NO_x quelles que soient la méthode de préparation et la teneur en Ag. Notons que l'oxyde de cobalt mésoporeux contrairement à la cérine mésoporeuse présente une bonne activité en oxydation totale du propène en présence et en absence des NO_x, et dans la réduction des NO_x par le propène. Il est important de noter que les performances catalytiques de l'oxyde de cobalt en présence et en absence des NO_x sont meilleures que celles de 1%Ag/Co₃O₄(IRC) et 1%Ag/Co₃O₄(DPU). Un résultat analogue a été reporté par Azzi [19] dans l'oxydation du toluène sur l'oxyde de cobalt mésoporeux dopé à l'or ; l'oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé plus actif dans cette réaction ce qui a été attribué à une réduction plus difficile de Co³⁺ en Co²⁺ en présence d'or ce qui n'est pas le cas pour l'oxyde de cobalt mésoporeux dopé à l'argent.

Le tableau IV.4 montre que l'oxydation du propène est inhibée en présence des NO_x et ceci quelles que soient la stratégie de synthèse et la teneur en Ag ; ceci pourrait être attribué à une adsorption compétitive du propène et des NO_x sur les sites actifs des catalyseurs. Il est à noter que l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à la surface spécifique des catalyseurs (tableau IV.4).

CHAPITRE IV : applications catalytiques

Les catalyseurs sont classés par comparaison du taux de conversion du propène obtenu à la température T50 (tableau IV.4). Le classement des activités des catalyseurs dans l'oxydation du propène en absence de NO_x par ordre décroissant est le suivant:

4% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/Co₃O₄(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(WI) > Co₃O₄ > 1% Ag/Co₃O₄(IRC) > 1% Ag/Co₃O₄(DPU).

Le classement est différent en présence de NO_x :

4% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/Co₃O₄(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(WI) = Co₃O₄ > 1% Ag/Co₃O₄(DPU) > 1% Ag/Co₃O₄(IRC).

En absence de NO_x et en présence de NO_x le classement des catalyseurs Ag/Co₃O₄ est différent de celui des catalyseurs Ag/CeO₂. Il faut toutefois noter qu'en absence de NO_x, le catalyseur optimal pour les 2 séries de catalyseurs est celui à 4% Ag préparé par IRC, 4% Ag/Co₃O₄(IRC) et 4% Ag/CeO₂(IRC) présentent la même activité (T₅₀=159°C).

Dans l'oxydation du propène sur les catalyseurs Ag/Co₃O₄, les catalyseurs optimaux sont 4% Ag/Co₃O₄(IRC) et 4% Ag Co₃O₄(DPU) respectivement en absence et en présence de NO_x. Ceci pourrait être attribué à la présence de l'argent métallique dans ces catalyseurs mis en évidence par DRX (chapitre III.3.2.1.) ; il a été reporté que l'argent métallique supporté sur alumine est actif dans l'oxydation des hydrocarbures [20-25] tandis que les oxydes d'argent promeuvent la formation de N₂ durant la réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures [22-26], il faut toutefois noter que l'absence des raies caractéristiques de l'argent métallique dans les autres catalyseurs pourraient être attribuée à une dispersion plus élevée des particules métalliques.

En outre la meilleure performance de 4% Ag/Co₃O₄(DPU) en présence de NO_x pourrait être attribuée à la réduction plus facile de Co³⁺ en Co²⁺ (chapitre III.3.2.3).

CHAPITRE IV : applications catalytiques

Tableau IV.4: Températures de demi-conversion (T_{50}) des matériaux Ag/ Co_3O_4 pour l'oxydation totale du propène en présence et en absence de NO_x et surfaces spécifiques des catalyseurs.

Catalyseur	Température d'oxydation du propène T_{50} (°C)	Température d'oxydation du propène en présence du NO T_{50} (°C)	Surface spécifique (m^2/g)
Co_3O_4	207	230	60
1% Ag/ Co_3O_4 (WI)	200	230	70
4% Ag/ Co_3O_4 (WI)	192	216	59
1% Ag/ Co_3O_4 (DPU)	268	337	36
4% Ag/ Co_3O_4 (DPU)	184	206	57
1% Ag/ Co_3O_4 (IRC)	214	250	56
4% Ag/ Co_3O_4 (IRC)	159	213	48

Tableau IV.5: Conversions maximales de NO_x et les températures correspondantes au maximum de conversion de NO_x (T_{max}) sur les matériaux Ag/ Co_3O_4 .

Catalyseur	Conversions maximales de NO_x (%)	Les températures de conversions maximales de NO_x (°C)
Co_3O_4	37	290
1% Ag/ Co_3O_4 (WI)	35	360
4% Ag/ Co_3O_4 (WI)	54	300
1% Ag/ Co_3O_4 (DPU)	40	390
4% Ag/ Co_3O_4 (DPU)	57	340
1% Ag/ Co_3O_4 (IRC)	44	243
4% Ag/ Co_3O_4 (IRC)	55	240

Le tableau IV.5 et la figure IV.9 montrent qu'une meilleure conversion des NO_x est obtenue sur le catalyseur 4% Ag/ Co_3O_4 (DPU), la conversion maximale (57%) sur ce catalyseur est obtenue à la température de 340°C. Notons qu'une conversion légèrement plus faible (55%) est obtenue sur le catalyseur 4% Ag/ Co_3O_4 (IRC) à une température nettement

CHAPITRE IV : applications catalytiques

plus faible et qui est de 240°C ce qui en fait un catalyseur optimal dans la série des catalyseurs Ag/Co₃O₄.

Rappelons que dans la série des catalyseurs Ag/CeO₂, une meilleure conversion des NO_x (48%) est obtenue sur le catalyseur 4%Ag/CeO₂ (IRC), à la température de 281°C. Ces résultats montrent que parmi les catalyseurs préparés le catalyseur 4%Ag/Co₃O₄(IRC) est le plus performant. Il est à noter que les catalyseurs sont totalement sélectifs en N₂.

Rappelons que les pics de réduction des espèces Ag²⁺ en Ag⁺ ou Ag⁰ (<100°C) n'ont pas été décelés sur les profils RTP des matériaux Ag/Co₃O₄. Quant aux pics de réduction attribués à la réduction des espèces Ag⁺ en Ag⁰ (>100°C), ils étaient difficiles à mettre en évidence car ils pourraient se chevaucher avec le premier pic de réduction de Co₃O₄.

La caractérisation par RPE des catalyseurs Ag/Co₃O₄ pourrait mettre en évidence la présence d'espèces permettant d'expliquer les meilleures performances du catalyseur 4%Ag/Co₃O₄ (IRC) dans la réduction sélective de NO_x par le propène. Des expériences ont été récemment effectuées mais elles n'ont pas pu être encore interprétées. Elles feront l'objet d'une future publication.

Il a été reporté que les oxydes d'argent promeuvent la formation de N₂ durant la réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures [22-26].

Rappelons qu'aucune étude n'a été reportée concernant la réduction du NO_x par les hydrocarbures sur des catalyseurs supportés sur oxyde de cobalt et plus particulièrement sur oxyde de cobalt mésoporeux. Très récemment, Merabet et al.[27] ont reporté la réduction sélective du NO par le propène sur 2,2%Ag/alumine nanocristalline sous les conditions opératoires suivantes : 1000 ppm NO, 3000 ppm C₃H₆ et 15% d'oxygène et de l'hélium avec un débit total de 60 mL/min et une VVH=28000 h⁻¹ ; ils ont obtenu une conversion de NO de 90% et une sélectivité en N₂ de 90% à une température de 350°C bien plus élevée que celle correspondante au maximum de conversion de NO (55% à T=240°C) sur le catalyseur 4%Ag/Co₃O₄(IRC). Notons qu'il est difficile de comparer les performances de 4%Ag/Co₃O₄(IRC) et 2,2% Ag/alumine nanocristalline étant donné que les conditions opératoires sont différentes.

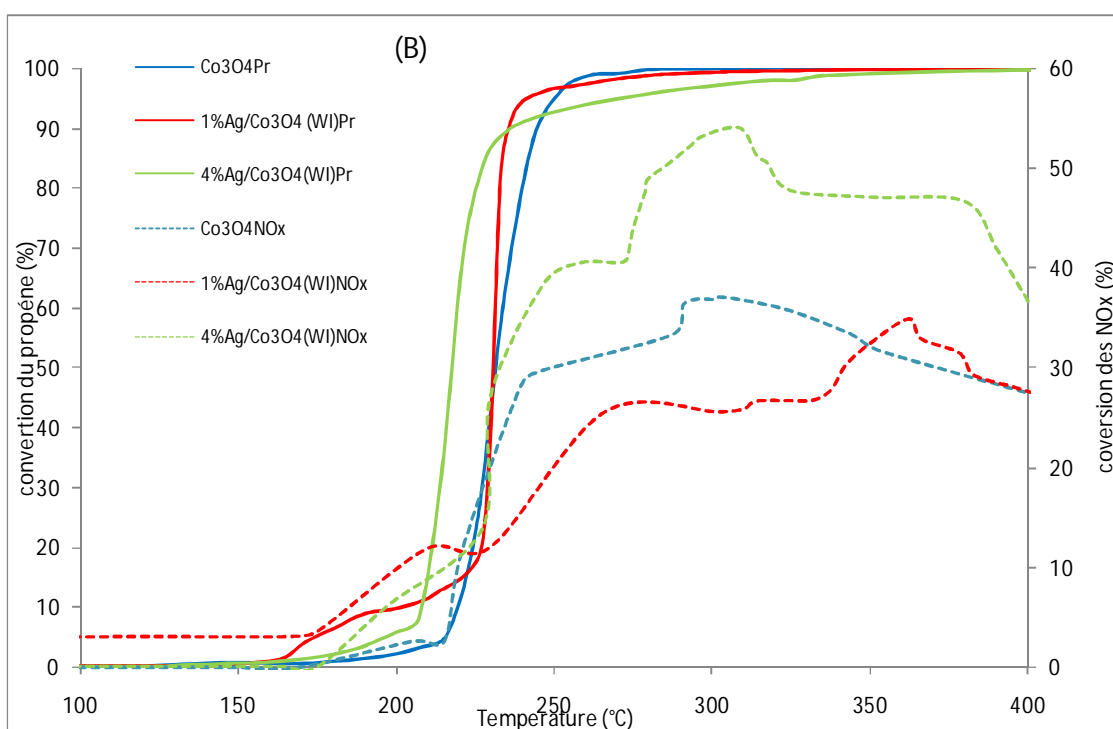
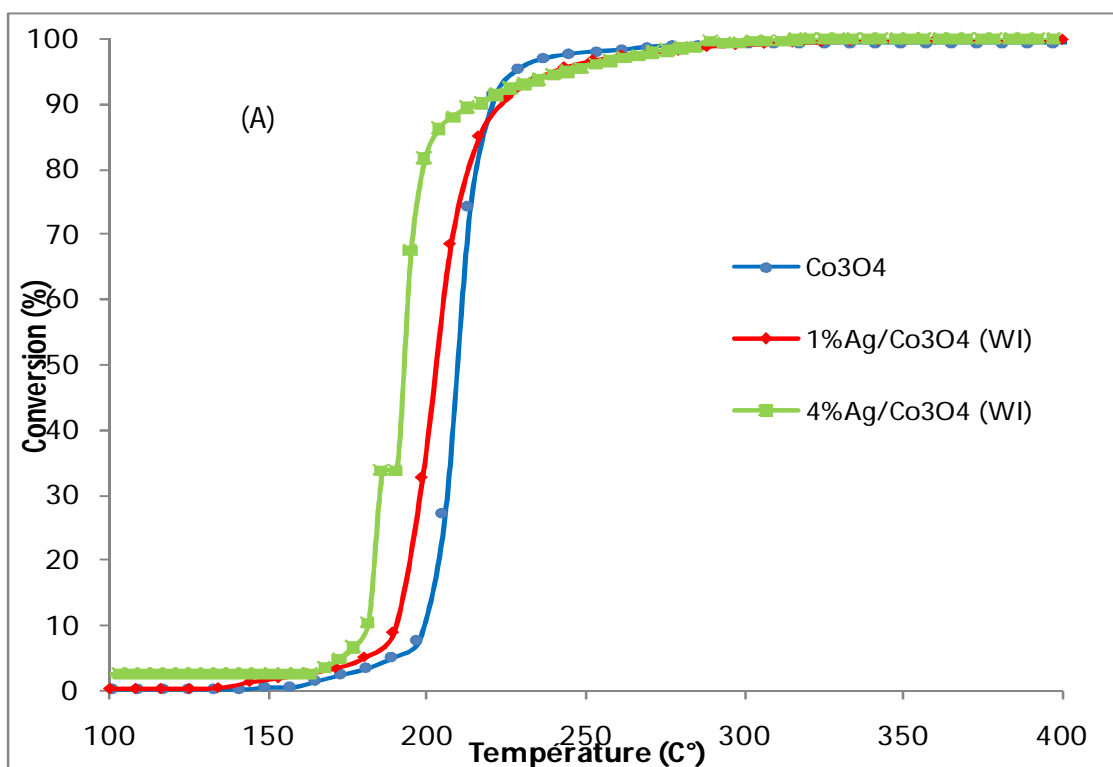


Figure IV.6 Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Co₃O₄, 1% et 4%Ag/ Co₃O₄ (WI). A : conversion du propène en absence des NO_x ; B : conversion du propène en présence des NO_x

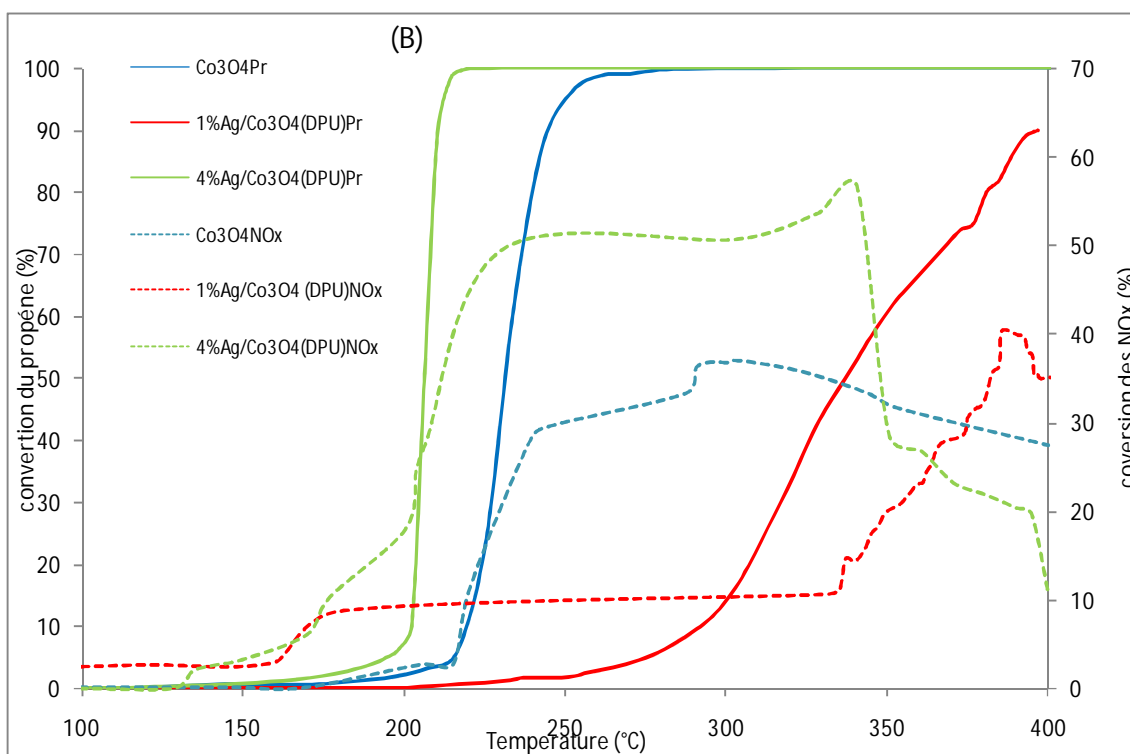
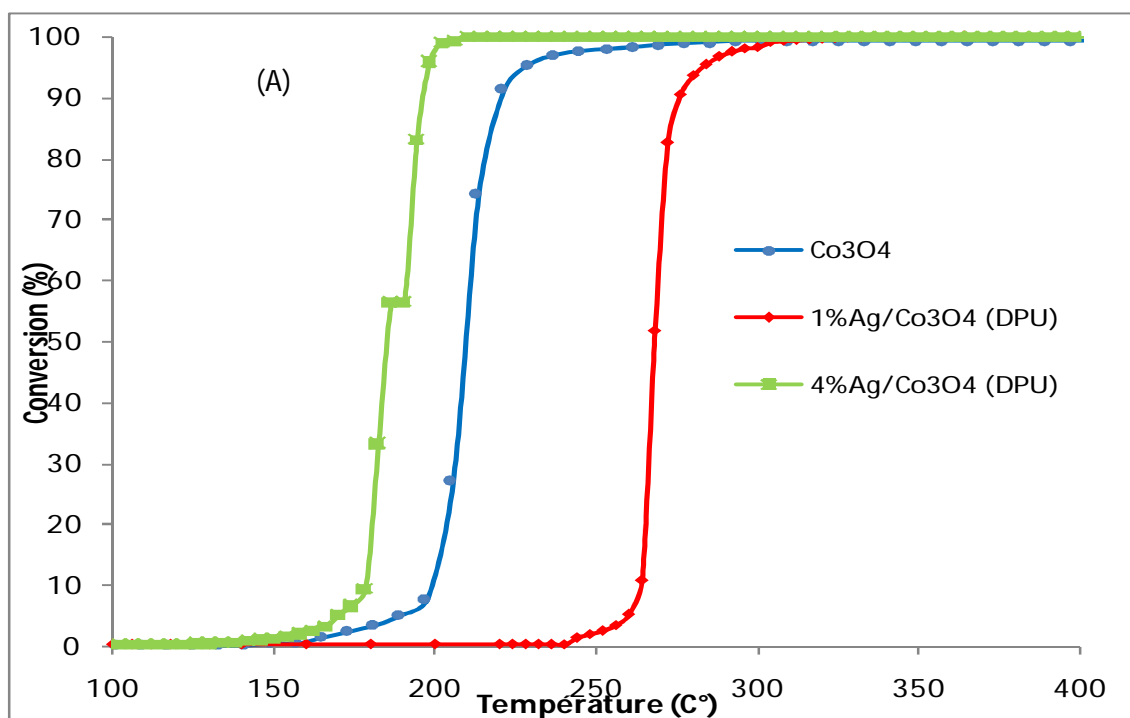


Figure IV.7 Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Co₃O₄, 1% et 4%Ag/ Co₃O₄ (DPU). A : conversion du propène en absence des NO_x; B : conversion du propène en présence des NO_x

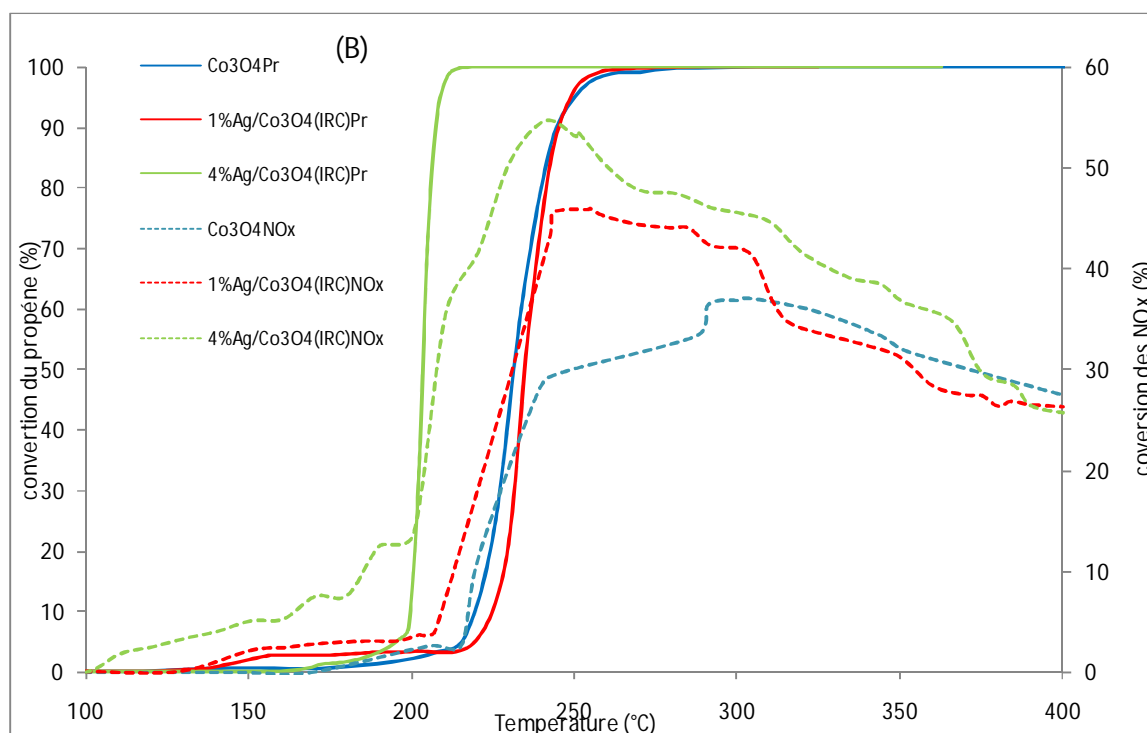
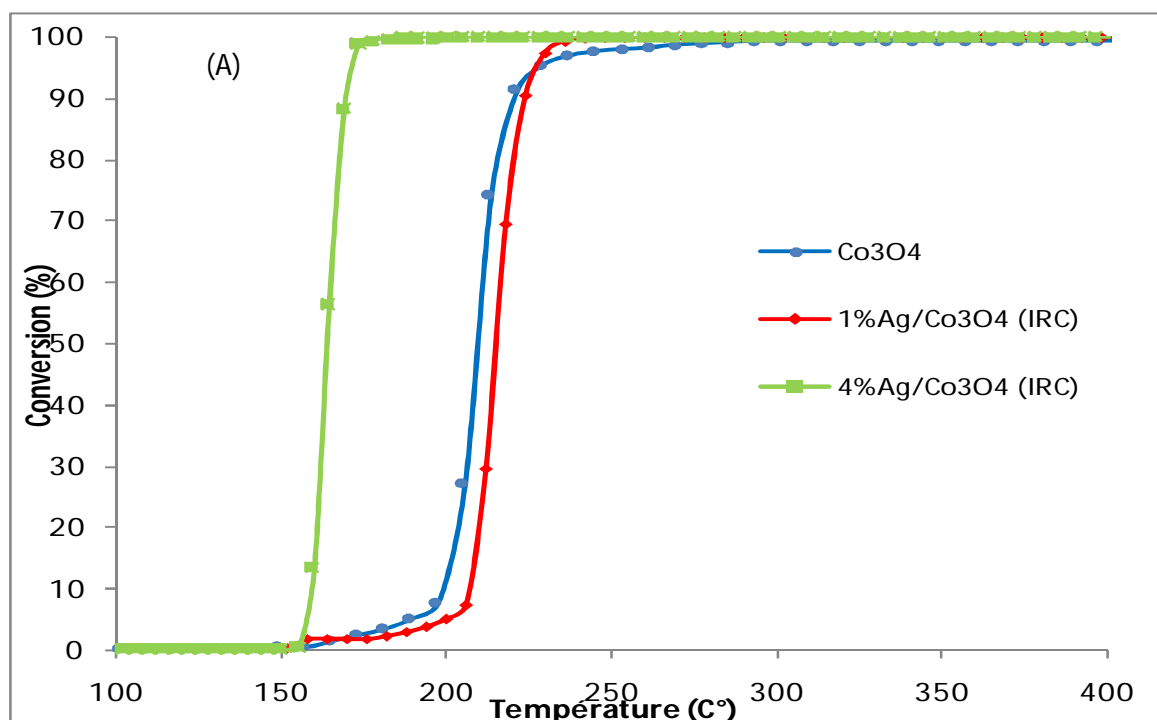


Figure IV.8 Conversion du propène (trait plein) et du NO (en pointillés) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Co_3O_4 , 1% et 4%Ag/ Co_3O_4 (IRC). A : conversion du propène en absence des NO_x ; B : conversion du propène en présence des NO_x .

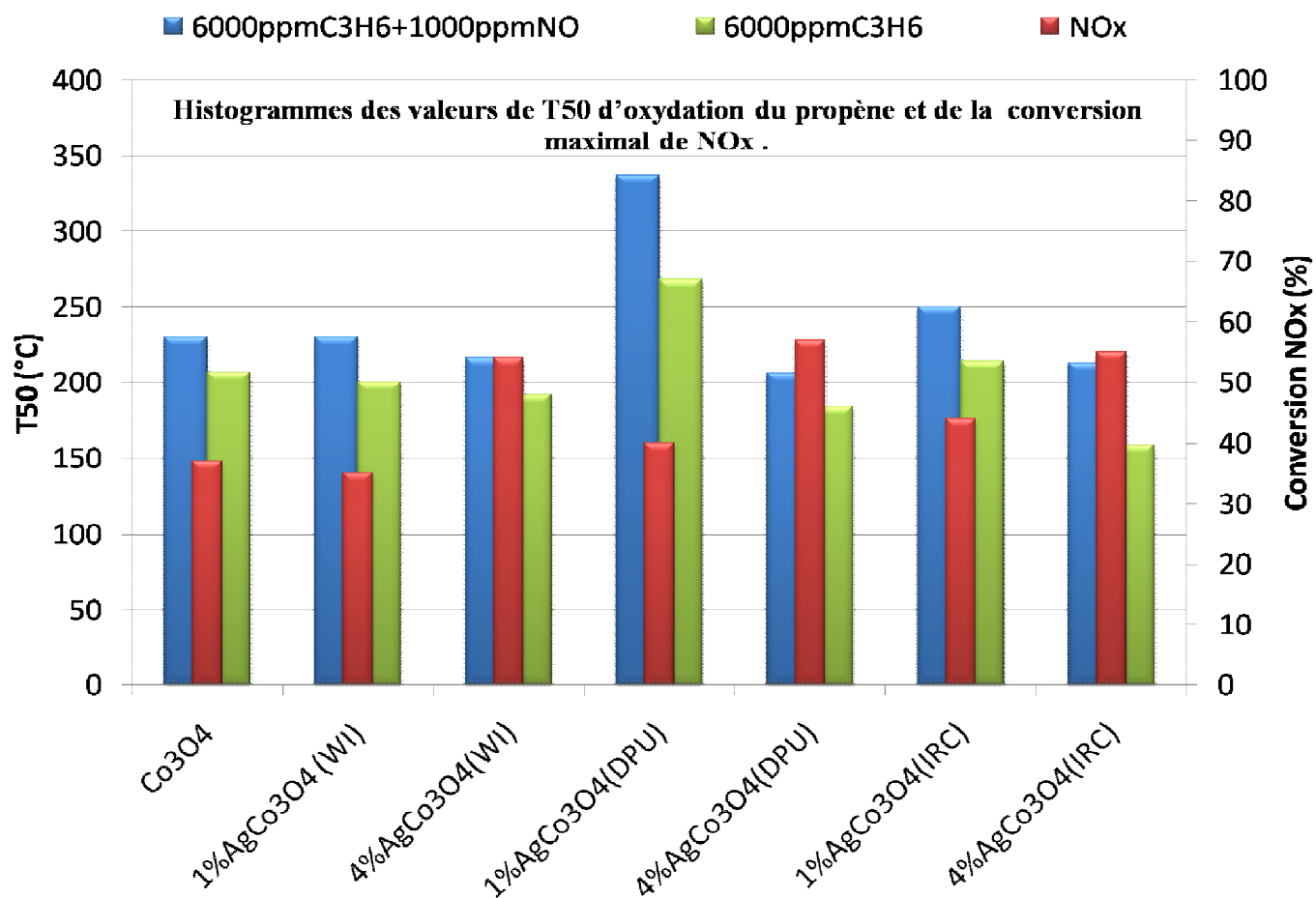


Figure IV. 9. T50 de l'oxydation du propène en présence et en absence des NOx et conversion maximale des NOx sur les catalyseurs Ag/Co₃O₄.

IV.2.1. Stabilité des catalyseurs 4%Ag/ Co₃O₄ (IRC) :

L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur optimal 4%Ag/Co₃O₄(IRC). La conversion des NO_x a été choisie à environ 20% dans le but d'augmenter la désactivation possible, mais la conversion du propène à cette température est de 100%. La figure IV.12 montre que l'activité reste inchangée après 50 h à 225°C de réaction de réduction des NO_x en présence du propène. Il est important de noter que les catalyseurs restent totalement sélectifs en CO₂ et H₂O ce qui montre la bonne stabilité de ce catalyseur.

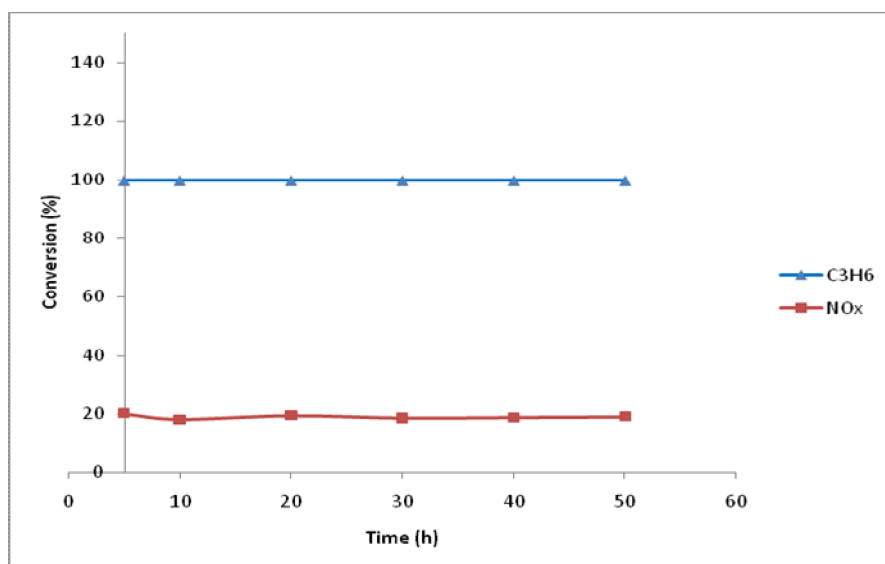


Figure IV.10: Evolution de la conversion du propène et des NO_x en fonction du temps à 240°C sur le catalyseur 4%Ag/Co₃O₄(IRC) mésoporeux.

IV.3. Conclusion:

L'oxydation du propène et la réduction des NO_x en présence du propène comme agent réducteur ont été effectuées sur les catalyseurs à base d'argent supportés sur oxydes mésoporeux (oxyde de cérium, oxyde de cobalt); l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs ainsi que la teneur en argent (pourcentages massiques : 1% et 4%) sur les performances de ces catalyseurs a été étudiée.

- Il est à noter que les performances des catalyseurs Ag/CeO₂ et Ag/Co₃O₄ dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en argent. Il est important de noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O et également en N₂ dans la réduction des NO_x par le propène.
- L'oxyde de cobalt mésoporeux contrairement à la cérine mésoporeuse présente une bonne activité en oxydation totale du propène en présence et en absence des NO_x et dans la réduction des NO_x par le propène.
- La conversion du propène est exaltée quand la teneur en argent augmente de 1 à 4% et ceci en présence et en absence des NO_x, quels que soient la stratégie de synthèse et le support utilisé. Il est important de noter que les performances catalytiques de l'oxyde de cobalt en présence et en absence des NO_x sont meilleures que celles de 1% Ag/Co₃O₄(IRC) et 1% Ag/Co₃O₄(DPU).
- L'oxydation du propène est inhibée en présence des NO_x et ceci quels que soient la stratégie de synthèse, la teneur en Ag et le support utilisé ; ceci pourrait être attribué à une adsorption compétitive du propène et des NO_x sur les sites actifs des catalyseurs. Il est à noter que l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à la surface spécifique des catalyseurs quel que soit le support utilisé.
- Le classement des activités des catalyseurs à base d'argent supportés sur cérine mésoporeuse et oxyde de cobalt mésoporeux dans l'oxydation du propène en absence de NO_x par ordre décroissant est le suivant:

4% Ag/CeO₂(IRC) = 4% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/Co₃O₄(WI)
> 1% Ag/Co₃O₄(WI) > Co₃O₄ > 1% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/CeO₂(WI) >
1% Ag/CeO₂(IRC) > 4% Ag/CeO₂(DPU) > 1% Ag/Co₃O₄(DPU) > 1% Ag/CeO₂(WI)
> 1% Ag/CeO₂(DPU).

CHAPITRE IV : applications catalytiques

- Le classement est différent en présence des NO_x : 4% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/Co₃O₄(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(WI) = Co₃O₄ 1% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/CeO₂(IRC) > 4% Ag/CeO₂(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/CeO₂(DPU) > 1% Ag/CeO₂(IRC) > 1% Ag/CeO₂(DPU). Notons que le classement des activités des catalyseurs est différent en absence et en présence des NO_x.
- Pour les catalyseurs à base d'argent supportés sur cérine mésoporeuse, la meilleure activité de 4% Ag/CeO₂ (IRC) pourrait être attribuée à l'effet conjugué de la présence simultanée d'Ag²⁺ et Ag⁺, et à leur réduction plus aisée.
- Dans l'oxydation du propène en absence de NO_x, le catalyseur optimal pour les 2 séries de catalyseurs est celui à 4% Ag préparé par IRC, 4% Ag/Co₃O₄(IRC) et 4% Ag/CeO₂(IRC) qui présentent la même activité (T₅₀=159°C).
- En outre le catalyseur 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) est le plus performant dans la réduction des NO_x avec une conversion maximale de NO_x de 55% à une température nettement plus faible que celle des autres catalyseurs et qui est de 240°C. Les performances de ce catalyseur n'ont pas pu être expliquées. Toutefois, La caractérisation par RPE pourrait mettre en évidence la présence d'espèces permettant d'expliquer les meilleures performances du catalyseur 4% Ag/Co₃O₄ (IRC). Des expériences ont été récemment effectuées mais elles n'ont pas pu être encore interprétées. Elles feront l'objet d'une future publication.
- Le catalyseur 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) est également très stable ce qui en fait un catalyseur potentiel dans le traitement de la pollution atmosphérique en présence simultanée de composés organiques volatils et de NO_x.

Références

- [1] Z. BAILICHE. Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [2] M. SKAF, Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation, thèse de doctorat, Université du Littoral Côte D'opale et University of Balamand (2013).
- [3] R. ZANELLA. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, The Journal of Physical Chemistry B, **106** (2002) 7634-7642.
- [4] Z. QU. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation, Chemical Engineering Journal, **229** (2013) 522–532.
- [5] Z. BAILICHE. Nanocast ordered Mesoporous Ceria as Support for Highly Active Gold Catalysts for Toluene total Oxidation, International Journal of Chemistry, **34** (2013) 1131-1137.
- [6] D.YUAN. Effect of surface Lewis acidity on selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over calcined hydrotalcite, Applied Catalysis A: General, **451** (2013) 176–183.
- [7] F. GUNNARSSON. Improved low-temperature activity of silver–alumina for lean NO_x reduction – Effects of Ag loading and low-level Pt doping, Applied Catalysis B: Environmental **152** (2014) 218–225.
- [8] J. LIU. The selective catalytic reduction of NO with propene over Cu-supported Ti–Ce mixed oxide catalysts: Promotional effect of ceria, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **378** (2013) 115–123.
- [9] R. MRAD. étude de la dégradation catalytique simultanée de NO_x/COV sur des oxydes mixtes à base de cuivre et de fer, thèse de doctorat, thèse de doctorat, Université du littoral côte d'opale, (2016).
- [10] G. C. PAPAVALASSILOU. Optical properties of small inorganic and organic metal particles, Progress in Solid State Chemistry, **12** (1979) 185-271.
- [11] H. CHAKER. Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques, thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [12] N. AMIN. SCR of NO_x by C₃H₆: comparison between Cu/Cr/CeO₂ and Cu/Ag/CeO₂ catalysts, Journal of Catalysis, **222** (2004) 100–106.
- [13] J. SHIBATA. Ag cluster as active species for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen over Ag-MFI, Journal of Catalysis, **222** (2004) 368–376.
- [14] K. SHIMIZU. Reductive Activation of O₂ with H₂-Reduced Silver Clusters as a Key Step in the H₂-Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with C₃H₈ over Ag/Al₂O₃, Journal of Physical and Chemistry, **111** (2007) 950-959.
- [15] H. KANNISTO. Ag–Al₂O₃ catalysts for lean NO_x reduction-Influence of preparation method and reductant, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **302** (2009) 86–96.

- [16] H. KANNISTO. On the performance of Ag/Al₂O₃ as a HC-SCR catalyst-influence of silver loading, morphology and nature of the reductant, *Catalysis Science & Technology*, **3** (2013) 644-653.
- [17] M. SKAF. Physicochemical characterization and catalytic performance of 10% Ag/CeO₂ catalysts prepared by impregnation and deposition-precipitation, *Journal of Catalysis* **320** (2014) 137-146.
- [18] F.Z. ELBERRICHI. Ga doped SBA-15 as an active and stable catalyst for Friedel-Crafts liquid-phase acylation, *Applied Catalysis A: General*, **298** (2006) 194-202.
- [19] H. AZZI. Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [20] K. A. BETHKE. Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆, *Journal of Catalysis*, **172** (1997) 93-102.
- [21] T. MRYADERA. Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen containing organic compounds, *Applied Catalysis B Environmental*, **2** (1993) 199-205.
- [22] K. SHIMIZU. Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, **30** (2001) 151-162.
- [23] N. BOGDANCHIKOVA. On the nature of the silver phases of Ag/Al₂O₃ catalysts for reactions involving nitric oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36** (2002) 287-297.
- [24] X. SHE. The role of Ag-O-Al species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane, *Journal of Catalysis*, **237** (2006) 79-93.
- [25] A. IGLESIAS-JUEZ. Catalytic properties of Ag/Al₂O₃ catalysts for lean NO_x reduction processes and characterisation of active silver species, *Topics in Catalysis*, **30** (2004) 1-4.
- [26] P. SAZAMA. Enhancement of decane-SCR-NO_x over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in situ FTIR and UV-vis study, *Journal of Catalysis*, **232** (2005) 302-317.
- [27] D. MRABET. A new route to the shape-controlled synthesis of nano-sized γ -alumina and Ag/ γ -alumina for selective catalytic reduction of NO in the presence of propene, *Journal of Colloid and Interface Science*, **485** (2017) 144-151.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

La première partie de la thèse a concerné la préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur deux oxydes mésoporeux Co_3O_4 et CeO_2 via trois stratégies de synthèse afin de développer une application dans la dépollution de l'air.

Nous avons utilisé différentes techniques ((DRX, adsorption d'azote, RTP et UV-Vis en RD) pour étudier l'évolution structurale et texturale des catalyseurs Ag/CeO_2 et $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en fonction de la stratégie de synthèse (WI, DPU et IRC) et de la teneur en Ag. Les résultats obtenus ont montré que :

- les oxydes synthétisés (CeO_2 et Co_3O_4) par la méthode 'hard template' sont mésoporeux et caractérisés par une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée.
- la structure et la texture de la cérine et de l'oxyde de cobalt mésoporeux sont maintenues après introduction de l'Ag et après calcination et ceci quels que soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé.
- les dispersions des particules d'Ag dans les catalyseurs 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (IRC) et 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (DPU) sont plus faibles que celles des catalyseurs 4% $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ préparés via la stratégie (WI) et à 1% Ag supportés sur cérine et oxyde de cobalt préparés via les trois méthodes. Une caractérisation par microscopie électronique serait indispensable pour confirmer ce résultat.
- La présence d'Ag améliore significativement la réductibilité des oxydes mésoporeux Co_3O_4 et CeO_2 . La diminution de la température de réduction pour les catalyseurs $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ est attribuée à l'épandage (spillover) de l'hydrogène du métal noble Ag vers le support Co_3O_4 .
- la nature des espèces d'argent dans les catalyseurs Ag/CeO_2 dépend de la stratégie de synthèse et de la teneur en Ag.
- le catalyseur 4% Ag/CeO_2 (IRC) présente la plus faible température de réduction de Ag^{2+} en Ag^+ ou Ag^0 ; la présence simultanée de Ag^{2+} et Ag^+ est observée seulement pour 4% Ag/CeO_2 (IRC) et 4% Ag/CeO_2 (DPU).
- les pics de réduction des espèces Ag^{2+} en Ag^+ ou Ag^0 (<100°C) ne sont pas décelés sur les profils RTP des matériaux $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$. Quant aux pics de réduction attribués à la réduction des espèces Ag^+ en Ag^0 (>100°C) ils sont difficiles à mettre en évidence car ils pourraient se chevaucher avec le premier pic de réduction de Co_3O_4 .

Conclusion générale et perspectives

- les nanoparticules Ag⁰ sphériques sont présentes pour tous les catalyseurs Ag/CeO₂ et Ag/Co₃O₄ et ceci quels que soient la stratégie de synthèse et le pourcentage massique en argent utilisé.

La deuxième partie de ce travail a concerné la mise en œuvre des catalyseurs préparés dans l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le propène, et dans la réduction des NO_x par le propène, l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs ainsi que la teneur en argent (pourcentages massiques : 1% et 4%) sur les performances de ces catalyseurs a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que :

- les performances des catalyseurs Ag/CeO₂ et Ag/Co₃O₄ dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en argent.
- les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O et également en N₂ dans la réduction des NO_x par le propène.
- l'oxyde de cobalt mésoporeux contrairement à la cérine mésoporeuse présente une bonne activité en oxydation totale du propène en présence et en absence des NO_x, et dans la réduction des NO_x par le propène.
- la conversion du propène est exaltée quand la teneur en argent augmente de 1 à 4% et ceci en présence et en absence des NO_x, quels que soient la stratégie de synthèse et le support utilisé.
- l'oxydation du propène est inhibée en présence des NO_x et ceci quels que soient la stratégie de synthèse, la teneur en Ag et le support utilisé ; ceci pourrait être attribué à une adsorption compétitive du propène et des NO_x sur les sites actifs des catalyseurs, l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à la surface spécifique des catalyseurs quel que soit le support utilisé.
- le classement des activités des catalyseurs à base d'argent supportés sur cérine mésoporeuse et oxyde de cobalt mésoporeux dans l'oxydation du propène en absence de NO_x par ordre décroissant est le suivant:

4%Ag/CeO₂(IRC) = 4%Ag/Co₃O₄(IRC) > 4%Ag/Co₃O₄(DPU) > 4%Ag/Co₃O₄(WI)
> 1%Ag/Co₃O₄(WI) > Co₃O₄ > 1%Ag/Co₃O₄(IRC) > 4%Ag/CeO₂(WI) >
1%Ag/CeO₂(IRC) > 4%Ag/CeO₂(DPU) > 1%Ag/Co₃O₄(DPU) > 1%Ag/CeO₂(WI) >
1%Ag/CeO₂(DPU).

Conclusion générale et perspectives

- Le classement des activités des catalyseurs est différent en présence des NO_x :
4% Ag/Co₃O₄ (DPU) > 4% Ag/Co₃O₄ (IRC) > 4% Ag/Co₃O₄(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(WI) = Co₃O₄ 1% Ag/Co₃O₄(DPU) > 4% Ag/CeO₂(IRC) > 4% Ag/CeO₂(WI) > 1% Ag/Co₃O₄(IRC) > 4% Ag/CeO₂(DPU) > 1% Ag/CeO₂(IRC) > 1% Ag/CeO₂(DPU). Notons que le classement des activités des catalyseurs est différent en absence et en présence des NO_x.
- la meilleure activité de 4% Ag/CeO₂ (IRC) pour les catalyseurs à base d'argent supportés sur cérine mésoporeuse, pourrait être attribuée à l'effet conjugué de la présence simultanée de Ag²⁺ et Ag⁺, et à leur réduction plus aisée.
- dans l'oxydation du propène en absence de NO_x, le catalyseur optimal pour les 2 séries de catalyseurs est celui à 4% Ag préparé par IRC.
- le catalyseur 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) est le plus performant dans la réduction des NO_x avec une conversion maximale de NO_x de 55% à 240°C, température nettement plus faible que celle des autres catalyseurs. les catalyseurs 4% Ag/CeO₂ (IRC) et 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) sont très stables.

Il ressort de cette étude que le catalyseur 4% Ag/Co₃O₄ (IRC) est un catalyseur potentiel dans le traitement de la pollution atmosphérique en présence simultanée de composés organiques volatils et de NO_x.

Les résultats intéressants obtenus avec le catalyseur 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) permettent d'envisager de le supporter sur monolithe de SiC, les propriétés du SiC, forte conductivité, résistance thermique et mécanique, ainsi que son inertie chimique ont fait de lui un support de choix dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement d'automobile avec des performances comparables sinon meilleures que celles d'un support traditionnel à base d'alumine stabilisée. Il serait ensuite intéressant de mettre en œuvre le catalyseur 4% Ag/ Co₃O₄ (IRC) supporté sur monolithe de SiC dans la réduction sélective des NO_x en N₂ par les hydrocarbures dans un mélange complexe proche d'un échappement réel.

ملخص

ينقسم العمل في هذه الأطروحة إلى قسمين :

القسم الأول عبارة عن دعم للبحث في المحفزات ذات البنية النانوية مع الفضة التي أثبتت فاعليتها في معالجة التلوث الجوي. القسم الأول يختص في تحضير المحفزات Ag محمولة على أكاسيد ميزوبورية CeO_2 و Co_3O_4 بثلاث استراتيجيات مختلفة إدماج مع بداية الرطوبة (WI), وضع-ترسيب بوجود l'urée (DPU), إدماج-إرجاع بوجود le citrate (IRC) بنسب وجود Ag 1% et 4%. تم إعداد الأكاسيد ميزوبورية CeO_2 و Co_3O_4 بتقنية القالب الصعب باستخدام SBA-15 كقالب. هذا البحث يبين من جهة بان وجود Ag يحسن مردود الإرجاع لدى الأكاسيد ميزوبورية CeO_2 و Co_3O_4 ومن جهة أخرى بان طبيعة أنواع الفضة الموجودة في المحفزات تعتمد على طريقة الإعداد و نسبة وجود Ag في المحفز.

في القسم الثاني من هذه الأطروحة تمت دراسة أكسدة propène و إرجاع NOx مع وجود propène كمرجع على المحفزات Ag\أكاسيد ميزوبورية. أثبتت الدراسة أن طريقة الإعداد و نسبة وجود Ag في المحفز لها تأثير على الأداء في أكسدة propène وأيضا في إرجاع NOx مع وجود propène كمرجع. المحفز (IRC) Ag/CeO₂ 4% قدم أداء و استقرار جيدين مع مرور الوقت مما يجعل منه مرشح متمكن في معالجة التلوث الجوي.

مفتاح الكلمات:

أكاسيد ميزوبورية- CeO_2 - Co_3O_4 - الفضة - أكسدة- propène - إرجاع NOx .

Résumé :

Ce travail de thèse est divisé en deux volets :

Le premier volet est une contribution à l'étude de catalyseurs nanostructurés à base d'argent présentant un potentiel dans le traitement de la pollution atmosphérique. Le premier volet de la thèse concerne la préparation des catalyseurs Ag supportés sur CeO_2 et Co_3O_4 mésoporeux via trois stratégies de synthèse, imprégnation à humidité naissante (WI), dépôt –précipitation à l'urée (DPU) et imprégnation –réduction par le citrate (IRC), avec une teneur en Ag de 1% et 4%. Les oxydes mésoporeux CeO_2 et Co_3O_4 ont été préparés via la stratégie hard template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant. Cette étude montre clairement d'une part que la présence d'Ag améliore significativement la réductibilité des oxydes mésoporeux Co_3O_4 et CeO_2 , et d'autre part que la nature des espèces d'argent dans les catalyseurs dépend de la stratégie de synthèse et de la teneur en Ag. Dans le deuxième volet de cette étude l'oxydation du propène et la réduction des NOx en présence du propène comme agent réducteur ont été étudiées sur les catalyseurs Ag/oxydes mésoporeux. Il a été trouvé que la méthode de préparation du catalyseur et sa teneur en Ag exercent une influence significative sur l'activité du catalyseur dans l'oxydation totale du propène et également dans la réduction des NOx par le propène. Le catalyseur 4%Ag/ Co_3O_4 (IRC) est très actif et très stable au cours du temps ce qui en fait un candidat potentiel dans le traitement de la pollution atmosphérique.

Mots clés: oxydes mésoporeux, CeO_2 , Co_3O_4 , argent, oxydation, propène, réduction des NOx.

Abstract:

This Thesis has been divided in the study of two main parts:

The first part was devoted to the study of nanostructured silver based catalysts which present a real potential for atmospheric pollution treatment. The first part of this thesis concerns the preparation of silver catalysts supported on mesoporous CeO_2 and Co_3O_4 via three strategies, wetness impregnation (WI), deposition–precipitation with urea (DPU) and impregnation–reduction with citrate (IRC), with a silver loading of 1 wt.% and 4 wt.%. Mesoporous CeO_2 and Co_3O_4 were synthesized by the nanocasting pathway using the mesoporous SBA-15 silica as structure template. This study clearly shows on the one hand that the presence of Ag significantly improves the reducibility of mesoporous Co_3O_4 and CeO_2 and on the other hand that the silver species nature in the catalysts depends on the synthesis strategy and the Ag content.

In the second part of this study, catalytic oxidation of propylene and catalytic reduction of NO with propylene as a reducing agent were investigated on Ag/mesoporous oxides catalysts. It was found that the catalyst preparation method and its Ag content exert a significant influence on catalyst activity in the deep oxidation of propylene and also in the SCR of NO by propylene. The 4wt%Ag/mesoporous Co_3O_4 (IRC) catalyst is very active and exhibits a long-term stability; therefore, it is of much interest as a potential catalyst for atmospheric pollution treatment.

Key words: mesoporous oxides, CeO_2 , Co_3O_4 , silver; oxidation; propylene, NOx reduction.