

N° d'ordre : 40681



THÈSE EN COTUTELLE

Présentée par

Saïd AZALIM

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

Discipline : Molécules et Matière Condensée

et le grade de

Docteur de l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida

Discipline : Science des Matériaux

Sujet de la thèse:

Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destinés à l'oxydation catalytique totale du 1-butanol

Soutenue le 16 Décembre 2011 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Mme. Satu OJALA	<i>Université d'Oulu, Finlande</i>	Examinatrice
M. Abdelhak KHERBECHE	<i>Université sidi M. B. Abdallah, Fès, Maroc</i>	Rapporteur (président)
Mme. Laurence PIRAULT-ROY	<i>Université de Potiers, France</i>	Rapporteuse
M. Mohammed BENSITEL	<i>Université Chouaïb Doukkali, Maroc</i>	Rapporteur (local)
M. Jean-Marc GIRAUDON	<i>Université Lille 1, France</i>	Examinateur
M. Mahfoud AGUNAOU	<i>Université Chouaïb Doukkali, Maroc</i>	Examinateur
M. Rachid BRAHMI	<i>Université Chouaïb Doukkali, Maroc</i>	Examinateur
M. Jean François LAMONIER	<i>Université Lille 1, France</i>	Examinateur

À la mémoire de
Mon père Abdellah
Ma sœur Halima
Mon frère Mohamed
Puisse Dieu vous garder en sainte miséricorde



À
Ma mère lala Aïcha
Mes sœurs et mes frères
Toute ma famille

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et au Laboratoire de Catalyse et de Corrosion des Matériaux de l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Jean-François LAMONIER professeur à l'Université Lille 1, à Monsieur Mahfoud AGUNAOU professeur à l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida et à Monsieur Rachid BRAHMI professeur à l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida, pour m'avoir encadré durant ces années. Je les remercie pour leurs constantes disponibilités et leurs infinies patiences.

Je voudrais associer à ce travail Monsieur Jean-Marc GIRAUDON maître de conférence à l'Université Lille 1. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour sa collaboration et son soutien scientifique. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance

Je suis très honoré de la présence en tant que rapporteur et président du jury de thèse de Monsieur Abdelhak KHERBECHE, professeur à l'Université Sidi Mohamed ben Abdallah. Je voudrais également exprimer mes plus profonds remerciements à Madame Laurence PIRAULT-ROY professeur à l'Université de Poitiers, à Madame Satu OJALA professeur à l'Université d'Oulu et à Mohammed BENSITEL professeur à l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida, pour avoir acceptés de rapporter ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier très cordialement les responsables de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), du centre français EGIDE et du Centre Nationale de Recherche Scientifique et Technique Marocaine (CNRST) pour le financement et la gestion de mon séjour en France durant mon parcours de thèse.

Je tiens à remercier Rose Noelle VANNIER pour les nombreuses discussions sur la DRX, Olivier GARDOLL pour les analyses d'ATG-ATD, RTP et DTP,

Laurence BURYLO pour les analyses DRX, Nora DJELAL pour les analyses MEB et Gérard CAMBIEN pour les analyses BJH et BET.

Mes remerciements s'adressent également à Anne-Sophie Mamède, Martine Trentesaux et Arnaud BEAURAIN qui ont apporté leur expertise au service des analyses XPS.

Je tiens à remercier les secrétaires de l'UCCS Noëlla BREMARD, Barbara Declerck-Boulangier, Sophie CORNIL et Sophie WEBER qui m'ont guidé dans les méandres de l'administration.

J'attache une importance particulière à remercier et exprimer mes sentiments les plus cordiaux à tous les membres du laboratoire, dont l'aide et l'amitié m'ont été précieux.

En fin et surtout, je remercie profondément ma mère Lala Aïcha et mes frères et sœurs pour avoir compris l'intérêt que je porte à mes études et accepté mes absences dans la vie familiale.

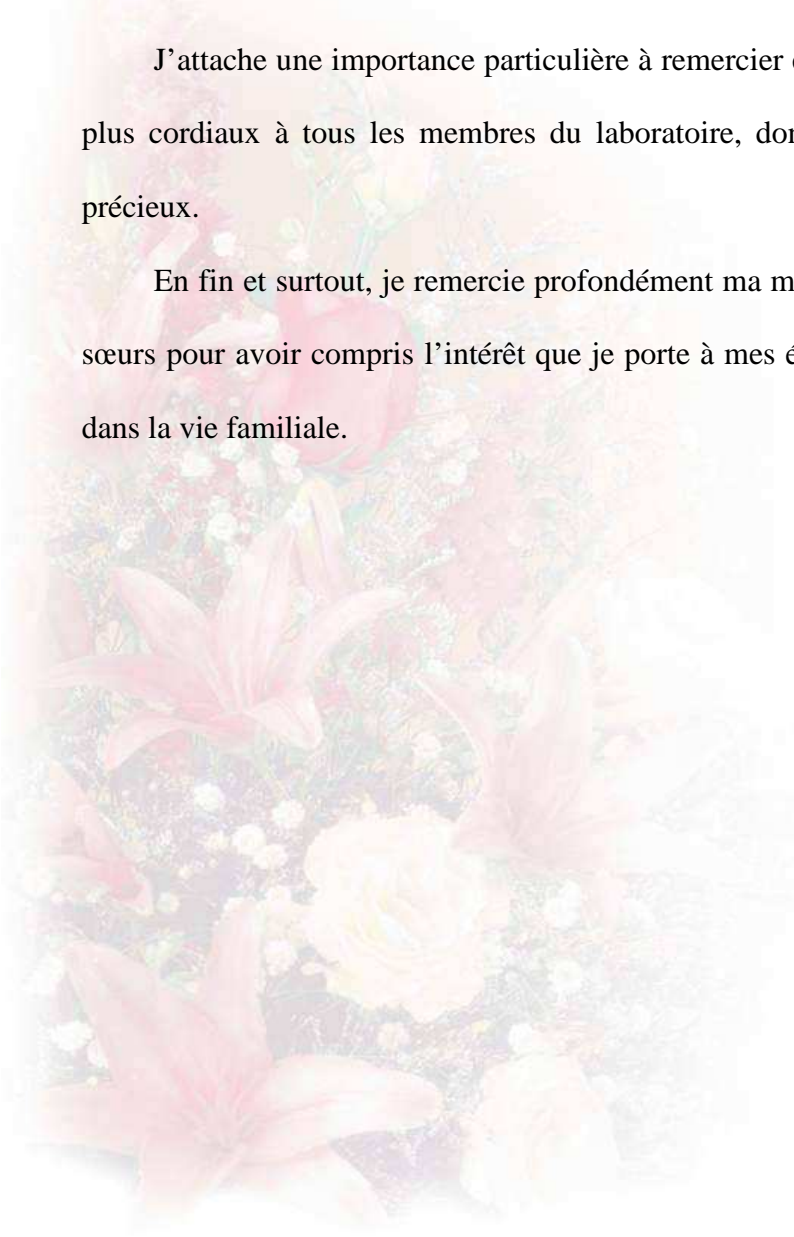


Table des matières

Tables des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
------------------------------------	----------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	11
---	-----------

Chapitre I: Étude bibliographique

INTRODUCTION.....	19
--------------------------	-----------

I . COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV).....	20
--	-----------

I .1 . Définitions.....	20
-------------------------	----

I .2 . Principales sources des COVs.....	23
--	----

I .3 . Évolution des émissions des COVs.....	24
--	----

I .4 . Impact des émissions des COVs	27
--	----

I .4 .1 . Effets sur la santé de l'homme.....	27
---	----

I .4 .2 . Effets sur l'environnement.....	28
---	----

I .4 .3 . Effets sur l'ozone stratosphérique.....	29
---	----

I .4 .4 . Effets sur l'ozone troposphérique : le réchauffement climatique	29
---	----

I .5 . Engagements pour la réduction des émissions polluantes.....	30
--	----

I .5 .1 . Engagements de la France	32
--	----

I .5 .2 . Engagements du Maroc	34
--------------------------------------	----

I .6 . Techniques de réduction des émissions COVs.....	34
--	----

I .6 .1 . Techniques primaires.....	34
-------------------------------------	----

I .6 .2 . Techniques secondaires	35
--	----

I .7 . Oxydation catalytique	38
------------------------------------	----

II . CATALYSEURS UTILISÉS POUR L'OXYDATION DES COV.....	38
--	-----------

II .1 . Catalyseurs supportés.....	39
------------------------------------	----

II .1 .1 . A base de métaux nobles	39
--	----

II .1 .2 . A base de métaux de transition.....	41
--	----

II .2 . Catalyseurs massiques	41
-------------------------------------	----

II .2 .1 . A base d'oxydes de métaux de transition.....	41
II .3 . Catalyseurs monolithiques	46
II .3 .1 . Généralités sur les monolithes.....	46
II .3 .2 . Propriétés des supports monolithiques	47
II .3 .3 . Monolithes métalliques	49
II .3 .4 . Monolithes céramiques.....	49
II .3 .5 . Présentation de la structure monolithique en nid d'abeilles	53
III . VOIES DE SYNTHÈSE.....	54
III .1 . Catalyseurs en poudre.....	54
III .1 .1 . Synthèse par voies conventionnelles.....	54
a . Procédé sol-gel.....	57
<i>Définitions</i>	57
<i>Principe de la méthode</i>	58
<i>Principe d'une synthèse par voie métallo-organique</i>	59
III .1 .2 . Synthèse par voie micro-onde.....	60
a . Effet des micro-ondes	60
b . Pourquoi les micro-ondes en synthèse d'oxydes ?.....	61
c . Synthèse	62
III .2 . Catalyseurs monolithiques.....	63
Types et méthodes de préparation de la couche d'enduction	63
III .2 .1 . Méthode du gel en suspension	64
III .2 .2 . Méthode sol- gel.....	64
III .2 .3 . Dépôt de la phase active.....	65
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

Chapitre II: Techniques de caractérisation et d'évaluation catalytique

INTRODUCTION.....	77
I . TÉCHNIQUES DE CARACTÉRISATION	77
I .1 . Analyses chimiques élémentaires	77
I .2 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG)	77

I .3 . Diffraction de Rayons X (DRX)	79
I .4 . Physisorption d'azote (BET-BJH)	82
I .5 . Spectroscopie Raman	86
I .6 . Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	88
I .7 . Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	89
I .8 . Désorption de l'ammoniac en Température Programmée (DTP-NH ₃)	92
I .9 . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	93
I .10 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	95
I .11 . Mesure de viscosité dynamique	97
II . TEST CATALYTIQUE D'OXYDATION DU 1-BUTANOL.....	99
II .1 . Préparation du mélange 1-butanol + air.....	99
II .2 . Réaction catalytique.....	102
II .3 . Analyse des gaz	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	110
Chapitre III: Synthèse et caractérisation de catalyseurs massiques a base de Ce, Zr et Mn. étude de leur performance catalytique dans l'oxydation du 1-butanol	
INTRODUCTION.....	117
I . SYNTHÈSE DES CATALYSEURS	117
I .1 . Synthèse du gel précurseur.....	117
I .2 . Traitement par voie thermique	118
I .3 . Traitement par voie micro-onde	119
II . CARACTÉRISATION DES SOL-GELS PRÉCURSEURS ET DES SOLIDES TRAITÉS PAR VOIE THERMIQUE OU MICRO-ONDE	120
II .1 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique	120
II .1 .1 . ATD-ATG sur les solides séchés à 100°C.....	120
II .1 .2 . ATD-ATG sur les solides traités par voie micro-onde	124
II .2 . Analyse élémentaire.....	127
II .3 . Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X.....	128
II .3 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C.....	128

II .3 .2 . Solides traités par voie micro-onde	131
II .4 . Caractérisation texturale	134
II .4 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C.....	134
II .4 .2 . Solides traités par voie micro-onde	138
II .5 . Caractérisation par Spectroscopie Raman.....	140
II .5 .1 . Étude Raman des solides traités par voie thermique à 500°C	140
II .5 .2 . Étude Raman des solides traités par voie micro-onde	141
II .6 . Étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	144
II .6 .1 . Étude IR des solides traités par voie thermique à 500°C.....	144
II .6 .2 . Étude IR des solides traités par voie micro-onde	146
II .7 . Étude de la réductibilité par réduction en température programmée (RTP) sous H ₂	147
II .7 .1 . Étude des solides traités par voie thermique à 500°C.....	147
II .7 .2 . Étude des solides traités par voie micro-onde	151
II.8 . Étude de la désorption d'ammoniac en température programmée.....	154
II .9 . Étude par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	157
II .9 .1 . Étude SPX des solides traités par voie thermique à 500°C	157
II .9 .2 . Étude SPX des solides traités par voie micro-onde	164
III . ÉVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA RÉACTION D'OXYDATION DU 1-BUTANOL	169
III .1 . Étude des performances catalytiques des solides traités par voie thermique	169
III .1 .1 . Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie thermique	169
III .1 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie thermique.....	174
III .2 . Étude des performances catalytiques des solides traités par voie micro-onde.....	177
III .2 .1 . Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie micro-onde	177
III .2 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie micro-onde	178
III .3 . Caractérisations des catalyseurs massiques après test catalytique.....	179
III .3 .1 . Évolution des propriétés structurales : Diffraction de Rayons X et Spectroscopie Raman évolution	180
III .3 .2 . Évolution des propriétés texturales (Surface Spécifique).....	182
III .3 .3 . Évolution des propriétés Redox (RTP-H ₂).....	183

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	185
Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de catalyseurs monolithiques à base de Ce, Zr et Mn. Étude des performances catalytiques en oxydation du 1-butanol	
INTRODUCTION.....	193
I . SYNTHÈSE DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES.....	194
I .1 . Traitements préliminaires des monolithes.....	194
I .1 .1 . Préparation des échantillons	194
I .1 .2 . Traitements préliminaires des monolithes	195
I .2 . Calcul des paramètres géométriques	195
I .3 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits (préparation en une seule étape).....	197
I .3 .1 . Préparation du sol d'enduction.....	197
I .3 .2 . Enduction des supports	198
I .3 .3 . Traitement thermique.....	198
I .3 .4 . Viscosité cinématique et masse volumique	199
I .3 .5 . Liste et notation des échantillons préparés	200
I .4 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (Préparation en deux étapes)...	200
I .4 .1 . Enduction des supports	200
I .4 .2 . Imprégnation de la phase active.....	201
I .4 .3 . Liste et notation des échantillons préparés	201
II . CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES	202
II .1 . Catalyseurs monolithiques enduits.....	202
II .1 .1 . Bilan massique	202
II .1 .2 . Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X (DRX).....	203
a . Diffraction des rayons X des sols calcinés.....	203
b . Diffraction des rayons X des monolithes enduits	204
II .1 .3 . Propriétés texturales	206
a . Surface spécifique et volume poreux des sols.....	206
b . Surface spécifique des monolithes vierge et enduits	207
II .1 .4 . Spectroscopie Raman des monolithes vierge et enduits	208

II .1 .5 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	209
II .1 .6 . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) des monolithes vierge et enduits	210
II .2 . Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (préparation en 2 étapes).....	214
II .2 .1 . Bilan massique	214
II .2 .2 . Diffraction des rayons X des monolithes enduits et imprégnés.....	215
II .2 .3 . Surface spécifique des monolithes enduits et imprégnés.....	216
II .2 .4 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	217
III . PERFORMANCES CATALYTIQUES EN OXYDATION DU	
1-BUTANOL	218
III .1 . Catalyseurs monolithiques enduits	219
III .2 . Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés.....	222
III .3 . Conclusions	224
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	227
CONCLUSION GÉNÉRALE	231

Liste des figures

Figure I-1: évolution des émissions atmosphériques de COVNM par secteur en France métropolitaine [9]	27
Figure I-2: Dégradation/transformation des COV dans la troposphère	29
Figure I-3: Réactions de formation de l'ozone en présence de COV	30
Figure I-4: Techniques de remédiation des COV	35
Figure I-5: schéma d'un oxydateur thermique de COV régénératif (source: Babcock Wanson)	37
Figure I-6: schéma d'un oxydateur thermique de COV récupératif (source: Babcock Wanson)	37
Figure I-7: Photo d'un monolithe brut, 200 cpsi (nid d'abeille) en cordiérite	54
Figure I-8: les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel	56
Figure I-9: La transition sol - gel et ses produits en fonction du mode de séchage	60
Figure II-1: Porte-échantillon utilisé pour les monolithes (DRX).....	80
Figure II-2: Hypothèse des multicouches	83
Figure II-3: Isotherme de B.E.T	83
Figure II-4: Classification IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées[8].....	85
Figure II-5: Les différents types d'interactions rayonnement-matière	86
Figure II-6: Schéma énergétique de photons Raman diffusés	87
Figure II-7: Schéma du montage utilisé en RTP-H ₂	90
Figure II-8: Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon [11]	95
Figure II-9: Schéma représentatif d'un microscope électronique à balayage	97
Figure II-10: Viscosimètre Gilmont muni d'une bille sphérique en verre.....	98
Figure II-11: Schéma du montage expérimental utilisé pour le test d'oxydation du 1-butanol.....	101
Figure II-12: courbe exponentielle obtenue lors de la calibration du 1-butanol	102
Figure II-13: schéma du système de vannes dans la chromatographie phase gaz VARIAN CP-3800	105
Figure II-14: Exemples de chromatogrammes obtenus sur TCD et FID.	106
Figure III-1: Schéma résumant la préparation des gels précurseurs à base de Mn, Ce et Zr.....	118
Figure III-2: Profil de calcination	119
Figure III-3: photo du four à micro-ondes	119

Figure III-4: Courbes ATD-ATG de l'échantillon ZCM(00)	121
Figure III-5: Courbes ATG des solides ZCM(x) avec $x = (0; 12; 24; 36 \text{ et } 48)$ non calcinés.....	122
Figure III-6: Courbes ATD des solides ZCM(x), avec $x = (0; 12; 24; 36 \text{ et } 48)$ non calcinés.	123
Figure III-7: Courbes ATG des solides WZCM(x) après traitement micro-ondes.	124
Figure III-8: Courbes ATD des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes	126
Figure III-9: Analyse par spectrométrie de masse au cours de l'analyse ATD/ATG	127
Figure III-10: Diffractogrammes des solides ZCM(x) calcinés à 500°C (▲: $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ et ■: Mn_2O_3).	129
Figure III-11: Diffractogrammes des solides WZCM(x) traités par voie micro-onde	132
Figure III-12: Diffractogrammes des solides WZCM(x) calcinés sous air à 100°C (a) et à 400°C (b) (▲: CeO_2 ; ■: Mn_2O_3 ; ◆: Mn_3O_4 , ●: $Mn_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,8}$ et * phase inconnue).....	133
Figure III-13: Les isothermes d'adsorption-désorption des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.....	136
Figure III-14: Distribution poreuse des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.	137
Figure III-15: La distribution poreuse des solides WZCM(x).	139
Figure III-16: Les spectres Raman des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.....	140
Figure III-17: Les spectres Raman des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes.....	142
Figure III-18: Spectres Raman des solides WZCM(x) calcinés sous air à 400°C	143
Figure III-19: Spectres IR-TF des solides ZCM(x)	144
Figure III-20: Spectre IR-TF de l'échantillon ZCM(60)	145
Figure III-21: Spectres IR-TF des solides WZCM(x).....	146
Figure III-22: Spectre IR-TF de l'échantillon WZCM(60).	147
Figure III-23: Profils RTP des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.....	148
Figure III-24: Profils RTP des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes.....	152
Figure III-25: Profils RTP des solides WZCM(x) calcinés sous air à 400°C..	153
Figure III-26: Profils DTP-NH ₃ des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C	155
Figure III-27: TPD de NH ₃ suivies par spectroscopie de masse des solides ZCM(x).	156
Figure III-28: Photopics XPS du C 1s et O 1s enregistrés sur les solides ZCM(x)	158
Figure III-29: Spectres SPX (Ce3d) des solides ZCM(x) et décomposition des signaux Ce3d des solides ZCM(12) et ZCM(48).....	160

Figure III-30: Décomposition des signaux SPX: (a)Mn2p _{3/2} et (b) Mn3s des échantillons ZCM(12) et ZCM(48).....	162
Figure III-31: Photopics C 1s et O 1s enregistrés sur les solides WZCM(12) et WZCM(48) traités par micro-ondes (M) et traités par micro-ondes et calcinés à 400°C (MC).	165
Figure III-32: décompositions des spectres SPX (Ce3d) des échantillons WZCM(12) et WZCM(48).	166
Figure III-33: décomposition des spectres SPX: (a)Mn2p _{3/2} et (b) Mn3s des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) traités par voie micro-ondes.....	168
Figure III-34: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesuré en présence des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.....	170
Figure III-35: Evolution de la quantité de NH ₃ désorbé et de l'aire spécifique des solides ZCM(x) calcinés à 500°C en fonction de la température T ₅₀	171
Figure III-36: Schéma de réaction selon le mécanisme de type « Mars et Van Krevelen »	172
Figure III-37: Schéma de transfert d'oxygène selon Imamura et al. [55].....	173
Figure III-38: Evolution en fonction de la température de réaction des rendements en butanal mesurés en présence des catalyseurs ZCM(x) traités par voie thermique à 500°C.....	176
Figure III-39: Evolution en fonction de la température de réaction du taux de conversion du 1-butanol mesuré en présence des catalyseurs WZCM(x).....	177
Figure III-40: Evolution en fonction de la température de réaction du rendement en butanal mesuré en présence des catalyseurs WZCM(x)	179
Figure III-41: Diffractogrammes des solides ZCM(x) avant et après test (▲: Zr _{0,4} Ce _{0,6} O ₂ et ■: Mn ₂ O ₃).	180
Figure III-42: Spectres Raman des solides WZCM(x) après test catalytique.	182
Figure III-43: surface spécifique des solides ZCM(12) et ZCM(48) avant et après test catalytique	182
Figure III-44: Profils RTP-H ₂ des solides WZCM(x) avant et après test catalytique	183
Figure IV-1: Schéma (a) et photo (b) d'un monolithe cylindrique en cordiérite 200 cpsi.....	194
Figure IV-2: Paramètres géométriques pour un support de type monolithe avec des canaux carrés....	196
Figure IV-3: Photo de l'étape d'enduction des supports monolithique en cordiérite 200 cpsi.	198
Figure IV-4: Profil de calcination des catalyseurs monolithiques.	198
Figure IV-5: évolution de la viscosité en fonction du % molaire du manganèse.....	199

Figure IV-6: Diffractogramme des sols ZCM calcinés à 500°C (▲: $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$).....	203
Figure IV-7: (a) Diffractogrammes des monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C (▲: cordiérite)	205
Figure IV-8: Les spectres Raman des monolithes UZM(x) calcinés à 500°C (U: support brut).....	208
Figure IV-9: Images MEB des monolithes en cordiérite 200 cpsi: support brut (a), support enduit par le sol ZCM(00) et calciné à 500 °C (b et c) et support enduit par le sol ZCM(48) et calciné à 500 °C (d)	209
Figure IV-10: Photopics C 1s et O 1s enregistrés sur des monolithes UZM(x) calcinés à 500°C.....	210
Figure IV-11: décomposition des spectres SPX (Ce3d) des monolithes UZCM(x) (a: x =0 et b: x=48).	211
Figure IV-12: décomposition des spectres SPX: (a) Mn3s et (b) Mn2p _{3/2} du monolithe UZCM(48) .	213
Figure IV-13: (a) Diffractogrammes des monolithes U, UZCM(00), UZC(30N) et UZC(30M) (▲: cordiérite) et (b) zoom sur les diffractogrammes des monolithes U, UZC(30N) et UZC(30M).....	216
Figure IV-14: Images MEB des monolithes en cordiérite: support brut (a), support enduit et imprégné UZC (30M) calciné à 500 °C (b et c) et support enduit et imprégné UZC(30N) calciné à 500 °C (d).	217
Figure IV-15: schéma du réacteur utilisé dans la réaction test des catalyseurs monolithiques.....	218
Figure IV-16: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesurés sur les monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C.	219
Figure IV-17: Rendements de différents produits de l'oxydation du 1-butanol sur UZCM(12).	221
Figure IV-18: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesurée sur les monolithes enduits et imprégnés calcinés à 500°C.	222
Figure IV-19: Activité spécifique des monolithes enduits et imprégnés.	223
Figure IV-20: Rendements de différents produits de l'oxydation du 1-butanol sur UZC(5M).	224
Figure IV-21: Activité spécifique de différents catalyseurs.	225

Liste des tableaux

Tableau I-1: Classification des COV selon leur température d'ébullition (Source : OQAI, 2001)	21
Tableau I-2: valeurs des PCOP pour les différentes familles de COV [3].....	22
Tableau I-3: valeurs des PCOP pour les différents COV oxygénés [4].....	22
Tableau I-4: les sous-secteurs prépondérants en 2009 [9]	24
Tableau I-5: principaux effets des COV sur la santé humaine [10].(* BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène).....	27
Tableau I-6: Techniques de réduction des rejets atmosphériques de COV	36
Tableau I-7: avantages et inconvénients de l'utilisation des métaux nobles et des métaux de transition comme phase active de catalyseur en vue de l'oxydation de COV	39
Tableau I-8: Quelques exemples de catalyseurs à base de métaux nobles	40
Tableau I-9: Quelques exemples de catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition.....	42
Tableau I-10: Monolithes utilisés pour la combustion catalytique à haute température.....	50
Tableau I-11: propriétés physiques de matériaux de support en céramiques.....	52
Tableau I-12: Surfaces spécifiques des différents types d'alumine	64
Tableau III-1: liste des solides $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ (avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48$ et $0,60)$) préparés et leurs annotations correspondantes.....	120
Tableau III-2: Données obtenues par intégration des pertes de masse des solides ZCM(x) séchés.	122
Tableau III-3: Données obtenues par intégration des pertes de masse des solides WZCM(x).	125
Tableau III-4: Composition massique des solides synthétisés.....	128
Tableau III-5: Paramètre de maille « a » des solides WZCM(x) calcinés à différentes températures.	134
Tableau III-6: Caractéristiques texturales des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.....	135
Tableau III-7: Caractéristiques texturales des solides WZCM(x)	138
Tableau III-8: consommation d' H_2 , Température de début de réduction et Nombre d'oxydation moyen de Mn des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.	150
Tableau III-9: consommation d' H_2 et nombre d'oxydation moyen du Mn obtenus pour les solides WZCM(x) et WZCM(x) calcinés à 400°C	154

Tableau III-10: Température du maximum du pic de désorption de NH ₃ et volume de NH ₃ désorbé des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.....	157
Tableau III-11: énergies de liaison des électrons issus des niveaux C1s, O1s, Zr3d _{5/2} , Zr3d _{3/2} et %(O _I et O _{II}) mesurées pour les solides ZCM(x).	159
Tableau III-12: pourcentages de Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ et u" dans les solides ZCM(x).....	160
Tableau III-13: Etat d'oxydation de différents oxydes de Mn purs en fonction ΔE de Mn3s (données relevées dans la littérature: ^a [48] et ^b [51]).	161
Tableau III-14: Energies de liaison des photopics 3s et 2p _{3/2} de Mn, pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour les solides ZCM(x).	163
Tableau III-15: Rapports X/(Ce+Zr+Mn) (X=Ce, Mn et Zr) de la surface et du volume des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.....	164
Tableau III-16: énergies de liaison des électrons issus des niveaux C1s, O1s et %(O _I et O _{II}) mesurées pour les solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC).....	165
Tableau III-17: pourcentages de Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ et u" des solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC).	167
Tableau III-18: énergies de liaison des photopics 3s et 2p _{3/2} de Mn, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour les solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C(MC).	169
Tableau III-19: T ₅₀ et T ₉₀ obtenus dans la réaction d'oxydation du 1-butanol en présence des échantillons ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.....	170
Tableau III-20: T ₅₀ et T ₉₀ obtenus en présence des catalyseurs WZCM(x).....	178
Tableau III-21: Récapitulatif des expériences menées sur les échantillons ZCM(x) ou WZCM(x) après test	180
Tableau III-22: taille de cristallites des oxydes identifiés par DRX dans les solides ZCM(x) avant et après test catalytique.....	181
Tableau III-23: consommation d'H ₂ et Nombre d'oxydation moyen du Mn dans les solides WZCM(x) avant et après test catalytique.	184
Tableau IV-1: Paramètres géométriques de support de type monolithe en nid d'abeilles.....	196
Tableau IV-2: Viscosité cinématique et masses volumiques apparentes des sols ZCM(x)	199
Tableau IV-3: Différents échantillons préparés en une seule étape.....	200

Tableau IV-4: Différents échantillons préparés en deux étapes.	202
Tableau IV-5: Bilans massiques des monolithes calcinés à 500 °C.	202
Tableau IV-6: Propriétés texturales des sols ZCM(x) calcinés à 500°C.....	206
Tableau IV-7: Valeurs des S_{BET} pour les monolithes enduits UZCM(x) et calcinés à 500°C.	207
Tableau IV-8: pourcentages de Ce^{4+} , Ce^{3+} et u" des monolithes UZCM(x) (x =0 et 48).....	212
Tableau IV-9: énergies de liaison des photopics 3s et $2p_{3/2}$ de Mn, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour le monolithe UZCM(48) calciné à 500°C	213
Tableau IV-10 : Pourcentages massiques de la phase d'enduction et de MnO_x des monolithes calcinés à 500 °C.....	214
Tableau IV-11: Surfaces spécifiques des monolithes enduits et imprégnés calcinés à 500°C.....	217
Tableau IV-12: T_{50} et T_{90} des monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C.	220
Tableau IV-13: Activité spécifique des monolithes UZCM(x).	221
Tableau IV-14: Activité spécifique des meilleurs catalyseurs.....	224

Notations et abréviations

COV	: Composés Organiques Volatils.
COVO	: Composés Organiques Volatils oxygénés.
COVNM	: Composés Organiques Volatils non méthaniques.
PCOP	: Potentiel de Création d'Ozone Photochimique.
CEE-NU	: Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies.
NEC	: National Emission Ceilings.
OQAI	: Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.
COP	: Conférence des Parties.
GES	: Gaz à Effet de Serre.
CCNUCC	: Convention cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques.
PATLD	: pollution atmosphérique à longue distance.
BTEX	: Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène.
PCI-SAE	: Plasma à Couplage Inductif couplé à la Spectroscopie d'Absorption et d'Emission.
ATD-ATG	: Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique.
DRX	: La Diffraction de Rayons X.
B.E.T	: Brunauer.Emmet.Teller.
B.J.H	: Barrett, Joyner et Halenda.
IR-TF	: Infrarouge à Transformée de Fourier
RTP	: Réduction en Température Programmée.
OTP	: Oxydation en Température Programmée.
DTP	: Désorption en Température Programmée.
SPX	: Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X.
MEB	: Microscopie électronique à balayage.
CPG	: Chromatographie en Phase Gazeuse.
VVH	: Vitesse Volumique Horaire.

Paramètres géométriques

- N : densité de cellules (en mm^{-2})
- GSA : surface géométrique (geometric surface area) (en mm^{-1})
- OFA : fraction de vide (open fraction area) (sans dimension)
- Dh : diamètre hydraulique (en mm)
- Rf : facteur de résistance (en mm^{-2})
- MIF : facteur d'intégrité mécanique (sans dimension)
- TIF : facteur d'intégrité thermique (sans dimension)
- Hs : facteur de transfert thermique (en mm^{-2})

Résumé:

Les Composés Organiques Volatils sont des polluants dangereux pour la santé humaine et néfastes pour l'environnement. L'élimination de ces composés en faible concentration dans l'air par oxydation catalytique est une voie prometteuse qui permet leur destruction de manière sélective et à basse température. La recherche de nouvelles formulations catalytiques exemptes de métaux nobles et adaptées à la nature du COV à traiter est un enjeu important.

Cette étude vise la mise au point de catalyseurs à base de Zr, Ce et Mn pour l'oxydation totale du 1-butanol. Des oxydes mixtes de Zr, Ce et Mn, massiques ou supportés sur un monolithe, ont été synthétisés. Une composition variable de type $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ a été réalisée afin d'optimiser la combinaison du matériau. La méthode sol-gel a été employée pour la préparation des gels précurseurs d'oxydes. Ces derniers ont été activés selon deux voies différentes, thermique et micro-onde. Leur caractérisation physico-chimique a notamment mis en exergue l'apport des micro-ondes lorsque la teneur en Mn dans l'échantillon est importante. Les gels précurseurs ont également servi à l'enduction d'une couche à base de Zr, Ce et Mn sur un support monolithique de type cordiérite, enduction mise en évidence par microscopie et spectroscopie électronique. L'activité et la sélectivité des différents catalyseurs ont été mesurées dans la réaction d'oxydation du 1-butanol. Les meilleures performances ont été obtenues pour la composition $Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ et ceci quel que soit le mode d'activation (thermique ou micro-onde) et la mise en forme (poudre ou monolithe) employés. Ces résultats ont pu être expliqués par les excellentes propriétés texturales, redox et acido-basiques de ces matériaux.

Mots clés: COV, oxydation catalytique, oxyde mixte Zr-Ce-Mn, monolithe, butanol.

Abstract:

Volatile Organic Compounds are widespread pollutants harmful to human health and environmentally damaging. The elimination of these compounds at low concentrations in the air by catalytic oxidation is a promising mean for the VOCs selective destruction at low temperatures. A preparation of new noble metals-free catalytic formulations appropriate for the nature of the VOCs to be treated is an important issue.

In this work we study catalysts based on Zr, Ce and Mn designed for total oxidation of 1-butanol. Mixed oxides of Zr, Ce and Mn, as a bulk or supported on a monolith, were synthesized. The variable types of $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ were prepared in order to optimize the composition of the material. The sol-gel method was used for the preparation of oxide precursors. These precursors were activated by two different routes, by thermal route and by microwaves. Their physico-chemical characterization highlighted particularly the contribution of the microwave to samples with high Mn loading. The precursor gels were also used to coat a layer based on Zr, Ce and Mn on a cordierite monolithic support, coating being revealed by microscopic and spectroscopic characterization. The activity and selectivity of various catalysts were tested in the oxidation of 1-butanol. The best performance was obtained for the composition $Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ regardless of the activation (thermal or microwave) and shaping (powder or monolith). These results could be explained by the excellent textural, redox and acid-base properties of this material.

Keywords: VOC, catalytic oxidation, Zr-Ce-Mn mixed oxide, monolith, butanol.

Introduction générale

Introduction générale

Chaque jour nos poumons filtrent environ 15 kg d'air, tandis que nous n'absorbons que 2,5 kg d'eau et moins de 1,5 kg d'aliments. Toute modification de la composition chimique de l'air peut avoir divers effets à court et à long terme sur la santé humaine. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air est responsable (en 2010-2011) de plus de 2 millions de morts prématurées par an, surtout dans les pays à revenus moyens [1], 1,3 millions étant directement dus aux pollutions urbaines. Très récemment le Plan National Santé Environnement 2 (PNES2) a été publié de façon concomitante au «Grenelle de l'Environnement». Dans sa première partie, et dans la continuité du PNSE1, le PNES2 propose différentes actions pour la réduction des expositions aux polluants responsables de pathologies et ayant un fort impact reconnu sur la santé humaine (cancers, maladies cardiovasculaires, difficultés respiratoires...). Les actions proposées incluent (i) la réduction des émissions particulières dans l'air, (ii) la diminution des émissions des substances considérées comme particulièrement importantes en raison de leur toxicité et de leur exposition à la population, (iii) l'amélioration de la qualité de l'air d'intérieur dans les bâtiments, (iv) la réduction à l'exposition de composés cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) dans les lieux de travail.

Parmi les polluants atmosphériques, les Composés Organiques Volatils (COV) regroupent une multitude de substances d'origine biogénique ou anthropogénique et dont la volatilité leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur la santé humaine. Les COV participent également à la pollution dite « planétaire » en étant en partie responsables de l'augmentation de l'effet de serre et de la destruction de la couche d'ozone.

Afin de réduire l'émission de ces composés dans l'air, des techniques de réduction primaire (action à la source) et secondaire (action sur l'effluent gazeux) sont nécessaires. Parmi les techniques de réduction secondaire, l'oxydation catalytique est une méthode alternative de destruction des COV à l'incinération thermique pour des effluents peu concentrés en COV. L'oxydation catalytique se déroule à plus basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$) et permet de contrôler la sélectivité de la réaction en produits non toxiques. Les catalyseurs les plus efficaces dans l'élimination des COV sont à base de métaux nobles (Pt et Pd) déposés à la surface d'un support. Ces solides présentent une bonne activité et une grande sélectivité dans de nombreuses réactions d'oxydation de COV [2-5]. Cependant, leur coût et leur sensibilité à l'empoisonnement par des composés chlorés ou soufrés [6-8] sont des obstacles au développement de l'oxydation catalytique des COV. Pour cela, les recherches s'orientent vers l'utilisation d'autres phases actives moins coûteuses mais tout aussi performantes. Dans cette optique, plusieurs auteurs préconisent des systèmes à base d'oxydes de métaux de transition, moins coûteux que les métaux précieux [9-14]. L'un des défis est donc de mettre au point de nouveaux catalyseurs exempts de métaux nobles présentant une activité à basse température tout en étant sélectif en CO_2 et H_2O .

L'objectif de ce travail de thèse a consisté au développement de nouveaux matériaux catalytiques destinés à la réaction d'oxydation totale du 1-butanol (choisie comme molécule modèle de Composés Organiques Volatils de type oxygéné). Dans cette étude, nous avons choisi de travailler sur des catalyseurs massiques sous forme de poudre et à base de zirconium, de cérium et de manganèse. Des travaux antérieurs ont mentionné que les oxydes de manganèse étaient très actifs pour les réactions d'oxydation de COV [15, 16]. Par ailleurs, il a été montré que l'ajout de cérium pour

donner des oxydes mixtes ou binaires de Ce et de Mn permet de combiner un bon comportement redox à une capacité importante de stockage en oxygène [17-21]. De plus, l'incorporation du zirconium à cet oxyde binaire pourrait accroître la durabilité du matériau par une stabilité thermique importante [22-24]. Les applications industrielles des réactions en catalyse hétérogène pour l'élimination des COV reposent principalement sur l'utilisation de matériaux catalytiques sous forme de billes, d'extrudés ou de monolithes. Les monolithes céramiques en nid d'abeille de type cordiérite, sont la mise en forme la plus courante. Il faut dans ce cas transposer les propriétés des catalyseurs sous forme de poudre à des couches minces de phase active déposée sur un support préformé (enduction). C'est pourquoi, dans ce travail de thèse nous avons également étudié le dépôt d'une couche d'enduction à base d'oxyde de Zr, Ce et Mn sur un support monolithique de type cordiérite, dans le but d'obtenir un catalyseur mis en forme performant pour l'élimination des COV.

Dans la première partie du chapitre I, nous présentons une analyse bibliographique générale sur les COV, incluant définitions, sources d'émissions, toxicité, législation et méthodes d'élimination. La deuxième partie de ce chapitre porte plus spécifiquement sur les catalyseurs utilisés pour l'oxydation des COV. La troisième partie est consacrée à la présentation des différentes voies de synthèse des catalyseurs.

Les différentes techniques de caractérisation physico-chimique des matériaux ainsi que le montage de test catalytique et les conditions expérimentales utilisées pour l'évaluation des performances des différents catalyseurs sont rapportés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré à la description de la méthode de synthèse des gels précurseurs à base de Zr, Ce et Mn ainsi que des modes

d'activation employés (micro-onde et thermique) pour l'obtention du catalyseur. Leurs propriétés structurales, texturales, de surface et redox sont décrites et discutées en fonction de la composition et du mode d'activation employé pour le matériau. Leurs performances catalytiques sont ensuite évaluées dans l'oxydation totale du 1-butanol et commentées au regard de leurs propriétés physico-chimiques

La première partie du quatrième chapitre détaille les différentes préparations des monolithes enduits d'une couche mince à base de Zr, Ce et Mn. La deuxième partie porte sur la caractérisation physico-chimique de ces matériaux monolithiques. Finalement, leurs performances en oxydation totale du 1-butanol sont données et comparées avec celles obtenues sur les poudres à base de Zr, Ce et Mn.

Une conclusion générale fait le point sur les résultats les plus saillants obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Des perspectives sur le développement du sujet clôturent ce mémoire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Organisation Mondiale de la Santé (OMS), Santé et qualité de l'air Aide-mémoire N°313, Septembre 2011. Disponible sur :
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/index.html>
- [2] Z. Mingqian et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 123.
- [3] C.S. Jeffrey et al., *Catal. Today* 44 (1998) 111.
- [4] P. Papaefthimiou et al., *Appl. Catal. B* 15 (1998) 75.
- [5] S. Vigneron et al., *Environmental Catalysis*, G. Centi (Ed.), (1995) 595.
- [6] J.J. Spivey et al., *Catal. Today* 11 (1992) 465.
- [7] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [8] S.C. Kim, *J. Hazardous Mater.* B91 (2002) 285.
- [9] D. Delimaris et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (1-2) (2008) 303.
- [10] O. Sanz et al., *Appl. Catal. A: General*, 340 (1) (2008) 125.
- [11] Jose I. Gutiérrez-Ortiz et al., *J. R. González-Velasco*, 68 (2007) 1004-1012.
- [12] J. Blanco et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (1-2) (2007) 128.
- [13] Linda Zoua et al., *Chem. Eng. and Processing*, 45 (2006) 959-964.
- [14] P. Ávila et al., *Catalysis Today*, 76 (2-4) (2002) 271.
- [15] Luciano Lamaita et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 114–119.
- [16] Aditi R. Gandhe et al., *Applied Catal. B: Environ.* 72 (2007) 129–135.
- [17] W. Xingyi et al., *Applied Catal. B: Environ.* 86 (3-4) (2009) 166-175.
- [18] SHI Limin et al., *Journal of rare earths*, 26 (6) (2008) 836.
- [19] G. Picasso et al., *Chemical Engineering Journal* 126 (2007) 119–130.
- [20] D. Delimaris et al., *Applied Catal. B: Environmental* 84 (2008) 303–312.
- [21] Gong Zhou et al., *Catal Lett*, 120 (2008) 191–197.
- [22] Mihai Alifanti et al., *Appl. Catal. B : Environ.* 70 (2007) 400-405.

- [23] Ting Rao et al., *Catalysis Communications* 8 (2007) 1743–1747.
- [24] JIALiwei et al., *Journal of rare earths*, 26, 4 (2008) 523-527.

Chapitre I :
Étude Bibliographique

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	19
I . COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV).....	20
I .1 . Définitions	20
I .2 . Principales sources des COVs	23
I .3 . Évolution des émissions des COVs	24
I .4 . Impact des émissions des COVs.....	27
I .4 .1 . Effets sur la santé de l’homme	27
I .4 .2 . Effets sur l’environnement	28
I .4 .3 . Effets sur l’ozone stratosphérique	29
I .4 .4 . Effets sur l’ozone troposphérique : le réchauffement climatique	29
I .5 . Engagements pour la réduction des émissions polluantes.....	30
I .5 .1 . Engagements de la France	32
I .5 .2 . Engagements du Maroc	34
I .6 . Techniques de réduction des émissions COVs.....	34
I .6 .1 . Techniques primaires.....	34
I .6 .2 . Techniques secondaires	35
I .7 . Oxydation catalytique.....	38

II . CATALYSEURS UTILISÉS POUR L'OXYDATION DES COV.....	38
II .1 . Catalyseurs supportés.....	39
II .1 .1 . A base de métaux nobles.....	39
II .1 .2 . A base de métaux de transition	41
II .2 . Catalyseurs massiques.....	41
II .2 .1 . A base d'oxydes de métaux de transition	41
II .3 . Catalyseurs monolithiques	46
II .3 .1 . Généralités sur les monolithes.....	46
II .3 .2 . Propriétés des supports monolithiques.....	47
II .3 .3 . Monolithes métalliques	49
II .3 .4 . Monolithes céramiques	49
II .3 .5 . Présentation de la structure monolithique en nid d'abeilles.....	53
III . VOIES DE SYNTHÈSE.....	54
III .1 . Catalyseurs en poudre	54
III .1 .1 . Synthèse par voies conventionnelles	54
a . Procédé sol-gel.....	57
Définitions.....	57
Principe de la méthode.....	58
Principe d'une synthèse par voie métallo-organique.....	59
III .1 .2 . Synthèse par voie micro-onde.....	60
a . Effet des micro-ondes	60
b . Pourquoi les micro-ondes en synthèse d'oxydes ?.....	61
c . Synthèse.....	62
III .2 . Catalyseurs monolithiques	63
Types et méthodes de préparation de la couche d'enduction	63
III .2 .1 . Méthode du gel en suspension	64

III .2 .2 . Méthode sol- gel	64
III .2 .3 . Dépôt de la phase active	65
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

INTRODUCTION

La qualité de l'air est un véritable enjeu de santé publique et constitue une réelle préoccupation des décideurs, en particulier en France. En effet, la pollution de l'air est un sujet très complexe à traiter puisque d'une part, on a affaire à des polluants différents ayant des effets divers et d'autre part, leurs localisations et leurs provenances sont, par nature, variables. En outre, certaines pollutions dépassent le cadre national comme celles qui contribuent à l'effet de serre ou qui résultent des déplacements de polluants sur de longues distances. Pour limiter ou réduire les quantités de certaines substances émises dans l'air selon différents échéanciers, un certain nombre de pays sont engagées dans le cadre de plusieurs conventions et protocoles internationaux relatifs à la pollution atmosphérique et au changement climatique.

Les polluants les plus rejetés dans l'atmosphère sont : le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le dioxyde de carbone et les Composés Organiques Volatils (COV) dont la majorité provient des véhicules automobiles et des processus industriels. La lutte contre ces émissions de COV repose sur trois options : (i) modification des procédés, (ii) limitation des émissions diffuses et (iii) traitement des effluents.

Pour le traitement des COV, il existe différentes techniques de réduction des COV. On distingue les techniques primaires des techniques secondaires. Les techniques primaires correspondent à la mise en place de multiples actions pour diminuer les émissions de COV à la source. Les techniques secondaires se partagent en deux groupes : les techniques récupératives en vue d'un recyclage et les techniques destructives dont le but est d'oxyder les molécules organiques en dioxyde de carbone et en eau. Parmi les traitements destructifs, l'oxydation thermique est actuellement le procédé le plus employé. L'oxydation catalytique occupe une part de plus en plus

importante du marché car elle présente l'avantage de limiter les consommations énergétiques et d'éviter la production de NO_x et de CO.

Le succès d'une installation catalytique est intimement lié au choix du catalyseur. Pour l'oxydation des COV, les catalyseurs qui montrent de bonnes performances sont les métaux nobles supportés. Mais leur coût important a conduit à rechercher des substituts moins onéreux tels que des catalyseurs à base de métaux de transition (Ce, V, Mn, Cu) supportés ou non.

I. COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

I.1. Définitions

La définition d'un COV repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température.

Cependant, il existe des hétérogénéités, voire des ambiguïtés, dans les définitions couramment utilisées pour les COV. Ces hétérogénéités s'expliquent en partie par le fait que différents critères peuvent être utilisés pour déterminer si un composé est volatil, notamment sa pression de vapeur saturante ou sa température d'ébullition. La température d'ébullition d'un composé correspond à la température à laquelle le changement d'état liquide-gaz a lieu. Aux températures supérieures à cette température d'ébullition, le composé n'est plus que sous sa forme gazeuse. Donc, plus la température d'ébullition d'un composé est faible, plus ce composé est volatil. La pression de vapeur saturante correspond, quant à elle, à la pression de la phase

gazeuse du composé se trouvant en équilibre au dessus de sa phase liquide, à une température donnée. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est élevée, plus le composé est volatil. Il est donc possible de raisonner à partir de l'un ou l'autre des critères pour aboutir à une définition des COV. Ainsi, une définition précise, et souvent reprise, est celle de la directive européenne n° 1999/13/CE [1] qui repose sur la pression de vapeur saturante. Cette directive définit un composé organique volatil comme « un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Une autre façon de définir les COV est celle du décret n° 2006-623 [2] qui repose sur la température d'ébullition. D'après ce décret, les COV regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C. De même, la norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS en 1989, les composés organiques très volatils, volatils et semi-volatils (OOAI, 2001). Le Tableau I-1 présente cette classification.

Volatilité	Température d'ébullition
Très volatils	< [50 - 100 °C]
Volatils	[50 - 100 °C] à [240 - 260 °C]
Semi-volatils	[240 - 260 °C] à [380 - 400 °C]

Tableau I-1: Classification des COV selon leur température d'ébullition (Source : OOAI, 2001)

Les COVs peuvent être classés suivant leur capacité à générer de l'ozone troposphérique. L'échelle de Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) a été développée par Derwent et al. [3]. Cette échelle prend en compte la variation de la quantité d'ozone formée due à l'émission d'un COV en prenant comme référence l'éthylène. Le PCOP est évalué de la manière suivante :

$$PCOP = \frac{\text{augmentation de la concentration en ozone en présence du COVNM}}{\text{augmentation de la concentration en ozone en présence d'éthylène}}$$

Avec : COVNM: Composés Organiques Volatils non méthaniques.

Le Tableau I-2 reprend les valeurs des PCOP des différentes familles de COV [3]. On remarque que les alcènes et les aromatiques possèdent les valeurs les plus élevées.

Famille de COV	PCOP minimum	PCOP maximum
Alcanes	0,6	54,1
Alcènes	14,2	114,6
Aromatiques	21,8	138,1
Aldéhydes	-9,2	79,8
Cétones	9,4	59,9
Alcools	12,3	61,2
Glycols	38,2	45,7
Ethers	15,2	47,6
Acides carboxyliques	3,2	15,0
Esters	3,3	29,0
Composés halogénés	0,5	44,7

Tableau I-2: valeurs des PCOP pour les différentes familles de COV [3]

Au cours d'une étude menée par Michael E. Jenkin [4] sur la sensibilité de PCOP aux variations des paramètres cinétique et mécanique, des valeurs de PCOP de 37 COV oxygénés ont été mesurés. Le Tableau I-3 regroupe les valeurs de PCOP pour certains COV oxygénés.

Valeurs de PCOP des COV oxygénés					
Alcools	PCOP	Éthers et éthers de glycol	PCOP	Esters	PCOP
Méthanol	14,0	Diméthyl éther	18,9	Formate de méthyle	2,7
Éthanol	39,9	Éther diéthylique	44,5	Acétate de méthyle	5,9
1-Propanol	56,1	Méthyl- <i>t</i> -butyl éther	17,5	Acétate d'éthyle	20,9
2-Propanol	18,8	Di- <i>i</i> -propyle éther	39,8	Acétate de <i>n</i> -Propyle	28,2
1-Butanol	62,0	Éthyle- <i>t</i> -butyl éther	24,4	Acétate de <i>i</i> -Propyle	21,1
2-Butanol	44,7	2-Méthoxy éthanol	30,7	Acétate de <i>n</i> -Butyle	26,9
Méthyl-2-propanol-1	36,0	2-Ethoxy éthanol	38,6	Acétate de <i>s</i> -Butyle	27,5
Méthyl-2-butanol-1	48,9	1-Méthoxy-2-propanol	35,5	Acétate de <i>t</i> -Butyle	5,3

Tableau I-3: valeurs des PCOP pour les différents COV oxygénés [4]

I.2 . Principales sources des COVs

Les sources sont naturelles (forêts, prairies) ou anthropiques (transports, industrie, élimination des déchets, etc.).

Les sources naturelles de COV, notamment émises par la végétation [5] (isoprène, monoterpènes $C_{10}H_{16}$, sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$, COV oxygénés dont méthanol, 2-méthyl-3-butène-2-ol, 6-méthyl-5-heptène-2-one, cis-3-hexène-1-ol, cis-3-hexenylacétate et linalool [6]) sont largement prépondérantes à l'échelle planétaire où elles représentent 90 % des émissions de COV non méthaniques, mais dans les régions industrialisées, à cause de la part importante des émissions anthropiques, ces sources deviennent minoritaires. Aujourd'hui elles représentent en France seulement 21 % des émissions totales [7].

Les sources anthropiques de COV sont très nombreuses et dispersées dans de nombreux secteurs d'activité. Les émissions des COV anthropiques sont dues à certains procédés industriels impliquant la mise en œuvre de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, etc...), ou n'impliquant pas de solvants (raffinage du pétrole, utilisation de CFC, production de boissons alcoolisées, de pain, etc.) [8]. Parmi les rejets anthropiques d'origine industrielle on trouve les Composés Organiques Volatils oxygénés COVOs (OVOCs en anglais), ces derniers sont regroupés dans les différentes familles suivantes: esters ($RCOOR'$), éthers (ROR'), aldéhydes ($RCOH$), cétones ($RCOR'$), acides ($RCOOH$), et alcools (ROH).

- Les esters et les éthers: acétates d'éthyle, oxyde d'éthylène provenant de l'imprimerie;

- Les aldéhydes et les cétones: acétones, méthyléthylcétone, acétaldéhyde, formaldéhyde, provenant des peintures, des adhésifs et des fibres isolants;

- Les acides et les alcools: méthanol, éthanol, isopropanol, *n*-butanol, acide formique, acide acétique, provenant de l'imprimerie, peintures et de la fabrication du caoutchouc.

La particularité des émissions de COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques), par rapport à d'autres polluants, est de provenir d'un grand nombre de sources souvent modestes quant à leur importance et très dispersées dans de nombreux secteurs. Les deux principales sources d'émission sont : (i) les transports : sources mobiles et (ii) l'industrie (raffinage du pétrole, dégraissage des métaux, application de peinture et de vernis, imprimerie, etc.) : sources fixes. A l'échelle de France métropolitaine, le Tableau I-4 présente des informations synthétiques sur les sous-secteurs prépondérants en 2009 (≥ 95 % des émissions totales) [9].

Activité	%
Résidentiel	36
Construction	13
Autres industries manufacturières	10
Voitures particulières essence catalysées	5,8
Agro-alimentaire	4,1
Chimie	4,0
Autres sources de l'agriculture	3,6
Transport fluvial	3,5
Biens d'équipement, matériels de transport	3,2
2 roues	2,7
Extraction et distribution de combustibles liquides	2,2
Voitures particulières essence non catalysées	2,2
Raffinage du pétrole	1,5
Poids lourds diesel	1,1
Extraction et distribution de combustibles gazeux	0,9
Véhicules utilitaires diesel catalysés	0,9
Métallurgie des métaux non-ferreux	0,7

Tableau I-4: les sous-secteurs prépondérants en 2009 [9]

I.3 . Évolution des émissions des COVs

La Figure I-1 révèle qu'en 2009, les émissions de COVNM de la France métropolitaine sont désormais largement sous la barre des 1000 kt/an atteignant le

niveau de 878 kt. Ces émissions ont fortement baissé depuis 1988 (-1753 kt soit une diminution de 67% sur la période). La répartition des émissions par secteur d'activité a fortement évolué entre 1988 et 2009. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 41% des émissions totales alors qu'en 2009, celui-ci ne représente plus que 14% des émissions totales (3ème position) [9].

En 2009, le résidentiel/tertiaire est le premier secteur avec 37% des émissions totales. L'utilisation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment (peintures, colles, etc.) est la principale source de ces émissions, la combustion du bois dans les petits équipements domestiques contribue également. L'industrie manufacturière occupe la seconde position avec 36% des émissions en 2009 essentiellement du fait de l'utilisation de peinture. Les autres secteurs sont la transformation de l'énergie (4,9%) puis l'agriculture/sylviculture (4,2%) et enfin les autres transports (3,9%) [9].

Toutes les émissions des sources biotiques de l'agriculture et des forêts sont présentées hors total national conformément aux règles de comptabilisation de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies sur les plafonds d'émissions nationaux (identifiée par le sigle CEE-NU/NEC) (de 1273 à 1734 kt/an sur la période). Ces émissions "hors bilan" contribuent cependant, comme les précédentes, aux réactions photochimiques dans l'atmosphère qui conduisent en particulier, à la formation d'ozone troposphérique [9].

La combustion des énergies fossiles dans les installations de combustion fixes est une faible source d'émissions alors que la biomasse consommée dans les petites installations de combustion domestiques est une source plus importante [9].

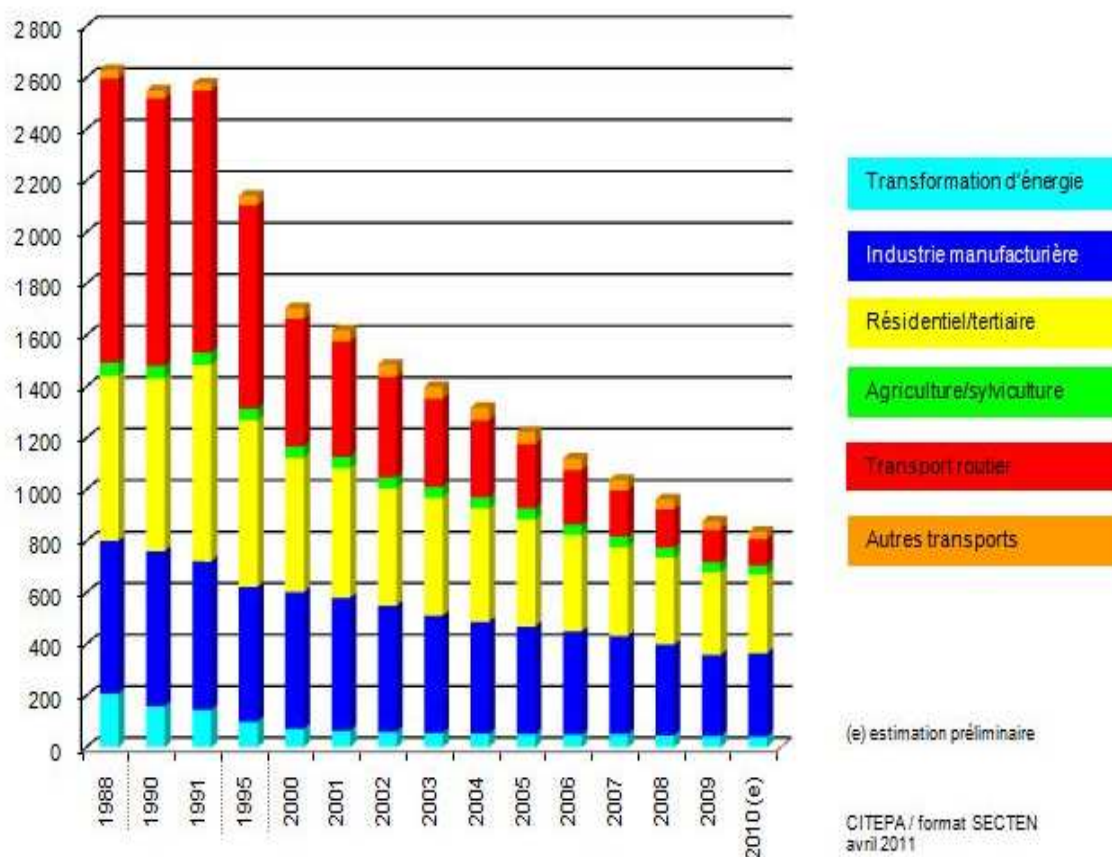
La baisse des émissions entre 1988 et 2009 se décline ainsi par secteur d'activité:

- -88,5% (-978 kt) dans le transport routier, suite principalement à l'équipement des véhicules essence en pots catalytiques depuis 1993 qui deviennent de plus en plus

performants mais aussi à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM,

- -79,4% (-166 kt) dans la transformation d'énergie suite aux progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures,
- -46,9% (-278 kt) dans l'industrie manufacturière suite, d'une part, aux progrès réalisés dans de nombreux secteurs pour réduire les émissions à la source et, d'autre part, à la mise en oeuvre de techniques de réduction sur certains procédés,
- -49,7% (-319 kt) dans le résidentiel/tertiaire, suite à la substitution des produits contenant des solvants par des produits à plus faible teneur ou sans solvant et aux progrès accomplis dans le domaine de la combustion de la biomasse du fait du renouvellement du parc par des appareils plus performants et moins émetteurs.

Le niveau d'émission actuel est en dessous de l'objectif prévu pour 2010 (objectif fixé à 1050 kt) par la directive NEC (National Emission Ceilings) [9].



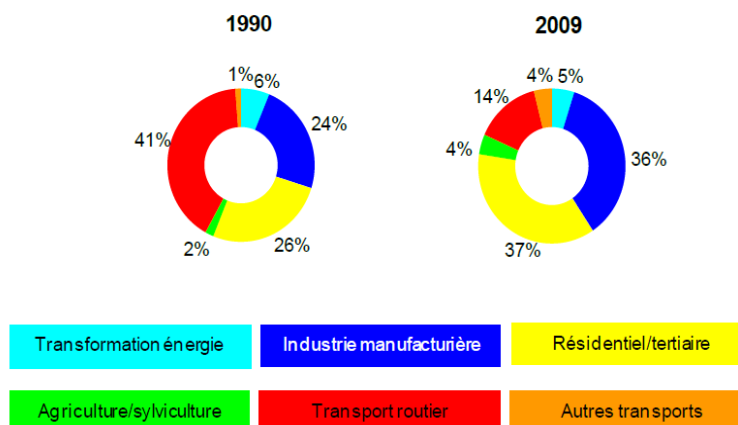


Figure 1-1: évolution des émissions atmosphériques de COVNM par secteur en France métropolitaine [9]

I.4 . Impact des émissions des COVs

I.4.1 . Effets sur la santé de l'homme

Les COV ont des effets directs sur la santé humaine. Les COV et particulièrement les COV oxygénés sont nocifs pour l'homme, menant à des réactions allergiques telles que l'asthme, voire à des cancers. Les effets sur la santé sont très divers varient en fonction du polluant envisagé (les COV ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé à l'autre), de la durée d'exposition et de la sensibilité du sujet. Comme nous le montre le Tableau I-5, différents troubles liés aux COV ont déjà été identifiés. Ces troubles vont d'un simple gêne olfactive à une irritation (aldéhydes), à une diminution de la capacité respiratoire jusqu'à des risques d'effets mutagènes et cancérogènes (benzène, certains aldéhyde, formaldéhyde).[10].

Troubles	COV concernés
Maux de tête	la plupart des COV
irritations cutanées	hydrocarbures halogénés ou aromatiques
Irritation des yeux	BTEX*, noyaux benzéniques substitués, aldéhydes
Irritation des organes respiratoires	hydrocarbures aromatiques, diisocyanates
troubles cardiaques	toluène, chloroforme, méthylchloroforme
troubles digestifs	Benzène, toluène, hydrocarbures halogénés
troubles rénaux	BTEX*, cumène, hydrocarbures halogénés
troubles du système Nerveux	hydrocarbures aromatiques et halogénés.
actions cancérogènes, et mutagènes	BTEX*, styrène, alcènes, Hydrocarbure halogénés, formaldéhyde

Tableau I-5: principaux effets des COV sur la santé humaine [10].(* BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène)

Une étude épidémiologique faite en partenariat avec l'association de surveillance de la qualité de l'air Atmo Rhône-Alpes, la Cellule interrégionale d'épidémiologie (Cire) de Rhône-Alpes et l'Institut de veille sanitaire (InVS), sur 37 polluants (non réglementés pour la qualité de l'air ambiant et rarement mesurés). L'étude a montré que ces polluants tendent à diminuer; que l'exposition au formaldéhyde pourrait induire des irritations des yeux, du nez et de la gorge; et que l'exposition à certains COV (Chlorure de vinyle monomère, benzène, 1,3-butadiène, tétrachloroéthylène, acétaldéhyde, formaldéhyde et 1,2-dichloroéthane) augmente faiblement mais de manière statistiquement détectable.

Les COV oxygénés participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère, causant ainsi l'augmentation de la concentration en ozone dans la troposphère, qui a un effet indirect sur la santé humaine.

Le *n*-butanol (COV oxygéné) est non classé dans la liste des produits cancérigènes [11]. Cependant, une étude de 10 ans, menée dans un contexte industriel d'exposés des hommes à ce composé (>200ppm de *n*-butanol), différents effets sur la santé ont été identifiés: symptômes oculaires avec sensation de brûlure, une vision floue, larmolement et une photophobie [12]. La principale raison pour les décès suivant une sur-exposition est l'insuffisance respiratoire. Dans la même étude, un porc est exposé à 100 ppm de *n*-butanol, (4h/jour, 6jours/semaine pour 64 expositions), les résultats montrent une diminution de nombre de globules rouges [12].

I.4.2. Effets sur l'environnement

Les COV ont divers impacts sur l'environnement. S'ils sont rejetés dans le milieu naturel, leur toxicité s'exerce directement sur la faune et la flore. L'impact environnemental des COV oxygénés est lié à leur réactivité chimique avec les composés gazeux de l'atmosphère. Ils jouent un rôle majeur dans la formation de

l'ozone troposphérique et sont des précurseurs photochimiques. Parmi les COV oxygénés on trouve les acides organiques (formique (HCOOH), acétique (CH₃COOH), propionique, butyrique....etc.) qui participent de façon significative à l'acidité des eaux de pluies en raison de leur forte solubilité.

I.4.3. Effets sur l'ozone stratosphérique

Les COV et particulièrement les COV chlorés, tels que les CFC, le trichloroéthane, le tétrachlorure de carbone participent au réchauffement climatique de manière directe en contribuant à la diminution de l'ozone stratosphérique [13]. Leur concentration dans les couches atmosphériques élevées entraînerait un réchauffement de la température de 2 à 5 degrés influant sur le climat et la pluviométrie.

I.4.4. Effets sur l'ozone troposphérique : le réchauffement climatique

Les composés organiques volatils contribuent à la pollution photochimique. Ce phénomène recouvre un ensemble de polluants formés dans la basse atmosphère à partir des réactions chimiques entre divers composés : COV, oxyde d'azote et monoxyde de carbone qualifiés de précurseurs de la pollution photochimique. Ces réactions, nombreuses et complexes, sont initiées par le rayonnement solaire dans la troposphère (Figure I-2) [14].

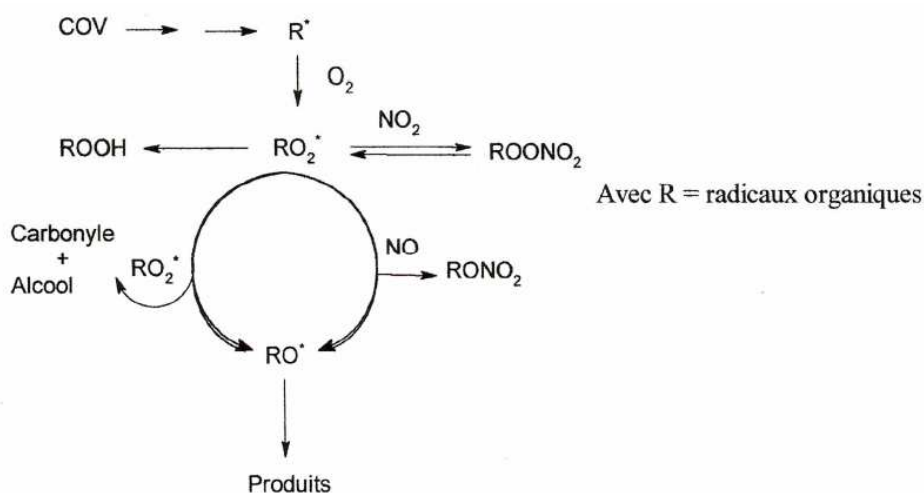


Figure I-2: Dégradation/transformation des COV dans la troposphère

Ces réactions perturbent un équilibre naturel de formation puis de destruction de l'ozone dans la troposphère et conduisent à son accumulation à ce niveau d'altitude.

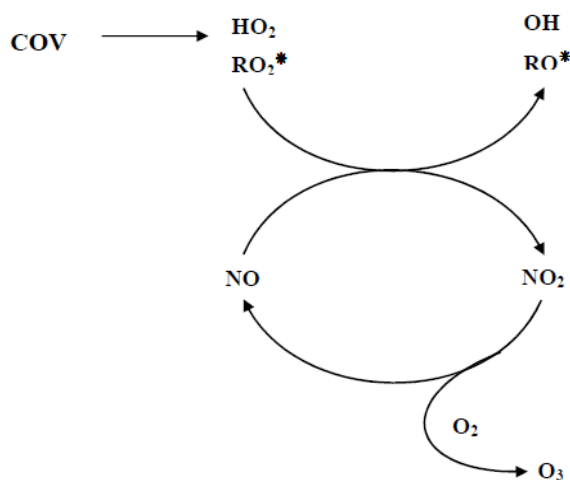


Figure I-3: Réactions de formation de l'ozone en présence de COV

La production d'ozone s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes (aldéhydes, nitrates organiques, acide citrique, eau oxygénée,...). L'ozone étant un gaz à effet de serre, son accumulation a des répercussions climatiques. Il a été calculé que le doublement des concentrations d'ozone dans la troposphère pourrait accroître la température moyenne de l'air d'environ 1°C.

I.5 . Engagements pour la réduction des émissions polluantes

Pour limiter ou réduire les quantités de certaines substances émises dans l'air selon différents échéanciers, un certain nombre de pays se sont engagés dans le cadre de plusieurs conventions et protocoles internationaux relatifs à la pollution atmosphérique et au changement climatique:

1992 : Conférence de Rio (3^e COP)

La Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) reconnaît l'existence du changement climatique et la responsabilité humaine dans ce phénomène. Elle impose aux pays industrialisés le primat de la responsabilité pour lutter contre celui-ci et fixe un objectif ultime : la stabilisation des concentrations de Gaz à Effet de Serre (GES) dans l'atmosphère à un niveau qui ne

met pas en danger le climat mondial. Universelle, elle est ratifiée par 193 pays et la Communauté européenne. Les pays industrialisés s'engagent à stabiliser leurs émissions entre 1990 et 2000 [15].

1997 : Protocole de Kyoto (5^e COP)

Pour la première fois, 37 pays développés et en transition s'engagent sur des objectifs contraignants de réduction de leurs émissions de (GES) pour atteindre une réduction globale des émissions de GES de 5,2% entre 2008 et 2012 par rapport à 1990. 184 pays ont depuis ratifié le protocole, qui est entré en vigueur en 2005. Les Etats-Unis, seul pays industrialisé à ne pas avoir depuis ratifié le Protocole n'est donc pas soumis à des objectifs de réduction pour la première période d'engagement du Protocole qui expirera fin 2012 [15].

2001 : Conférence de Marrakech (7^e COP)

Se conclut par les accords de Marrakech qui présentent la traduction juridique des règles de mise en œuvre du Protocole de Kyoto. Le succès de conférence de Marrakech a permis la ratification du protocole par de nombreux pays en 2002: l'Union européenne et ses 15 Etats membres le 31 mai 2002 , le Japon le 4 juin[16].

2007 : Conférence de Bali (13^e COP)

192 pays s'accordent sur la nécessité d'aboutir à un nouvel accord en 2009 (Conférence de Copenhague), ainsi que sur les thèmes qui devront être négociés d'ici cette date (« feuille de route ») et le calendrier de travail pour y parvenir [15].

2008 : Conférence de Poznan (14^e COP)

Les 27 pays de l'Union européenne s'entendent sur les moyens d'honorer leur engagement de réduction globale de leurs émissions de gaz à effet de serre de 20% en 2020 par rapport à 1990, voire de 30% en cas d'accord international ambitieux à Copenhague. (Paquet Energie Climat) [15].

2009 : Conférence de Copenhague (15^e COP)

L'accord de Copenhague, obtenu au plus haut niveau et signé depuis par 140 pays, marque une prise de conscience collective et fixe les arbitrages essentiels d'un accord international sur le climat, notamment la limitation du réchauffement climatique à 2°C et un effort financier inédit de 30 milliards de dollars sur 2010-2012, porté à 100 milliards de dollars par an en 2020 [15].

2010 : Conférence de Cancun (16^e COP)

Elle rassemble 192 Etats et intervient un an après la conférence de Copenhague qui n'était pas parvenue à une décision des Nations Unies sur le régime de lutte contre le changement climatique après 2012 mais s'était achevée sur un accord politique historique fixant en particulier des orientations pour la suite du processus [17].

I.5.1 . Engagements de la France

Les émissions prises en compte diffèrent généralement d'un engagement à l'autre selon les champs sectoriels et géographiques couverts. Les engagements actuels de la France s'inscrivent dans les contextes suivants [18]:

- La Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (dite Convention Climat et identifiée par le sigle CCNUCC ou UNFCCC en anglais). En application de cette convention, le Protocole de Kyoto visant une limitation ou une réduction des émissions d'un ensemble de six gaz à effet de serre (dioxyde de carbone (CO₂), du méthane (CH₄), du protoxyde d'azote (N₂O), des hydrofluorocarbures (HFC), des perfluorocarbures (PFC) et de l'hexafluorure de soufre (SF₆)) a été adopté.

- La directive européenne 2003/87/CE établissant un système communautaire d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre. Cette directive prévoit une réduction des émissions de gaz à effet de serre pour le secteur de la production d'électricité et pour certains secteurs industriels.

- Le paquet climat-énergies renouvelables de l'UE qui est composé de six textes dont la directive 2009/28/CE sur la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables, la directive 2009/29/CE visant à étendre et à améliorer le système communautaire d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre, la décision n° 406/2009/CE sur l'effort à fournir par les Etats membres pour réduire leurs émissions de gaz à effet de serre, ainsi que le règlement (CE) n°443/2009 établissant des normes d'émission de CO₂ pour les voitures particulières neuves.

- La Convention de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies sur la pollution atmosphérique à longue distance (dite convention de Genève et identifiée par le sigle CEE-NU/ CPATLD ou UNECE / LRTAP en anglais). Plusieurs protocoles ont été adoptés en application de cette convention portant sur les émissions de SO₂, de NO_x, de COVNM, de NH₃, de métaux lourds et de polluants organiques persistants.

- La directive européenne 2001/81/CE sur les plafonds d'émissions nationaux (identifiée par le sigle NEC). Cette directive fixe les plafonds nationaux relatifs au SO₂, aux NO_x, aux COVNM et au NH₃ rejetés par l'ensemble des sources anthropiques.

- La directive européenne 2001/80/CE sur les Grandes Installations de Combustion (identifiée par le sigle GIC) fixe des valeurs limites à l'émission pour l'ensemble des installations d'une puissance thermique supérieure ou égale à 50 MW.

- La directive européenne 2008/1/CE sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution (identifiée par le sigle IPPC). Cette directive soumet à autorisation les activités industrielles à fort potentiel de pollution.

I.5.2. Engagements du Maroc

Le Maroc aussi a pris part de façon active et régulière aux efforts internationaux visant la protection du climat planétaire. Ainsi le Maroc a ratifié la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) en 1995, et le protocole de Kyoto en 2002 et a abrité la COP7 à Marrakech (Maroc) [19]. Le Royaume s'est ainsi doté de programmes d'action nationaux d'atténuation et d'adaptation aux dérèglements climatiques qui sont déclinés dans les secteurs clés de l'eau, de l'agriculture, de l'industrie, du bâtiment et de l'énergie, mettant l'accent tout particulièrement sur la politique engagée par le Maroc en matière de promotion des énergies renouvelables. C'est la raison pour laquelle le Royaume a "adopté en 2010 une Charte nationale globale de l'environnement et du développement durable, élaborée dans le souci de la sauvegarde des espaces, des réserves et des ressources naturelles, dans le cadre du processus de développement durable" [20].

Le choix de la ville de Rabat en tant que ville première pour la célébration du 40^{ème} anniversaire de la Journée de la Terre (Mars 2010), "témoigne des progrès importants réalisés par le Maroc en matière d'environnement et de son option irréversible pour le développement durable".

I.6. Techniques de réduction des émissions COVs

Il existe de nombreuses techniques de réduction des COV. On distingue les techniques primaires (ou préventives) et les techniques secondaires (ou curatives).

I.6.1. Techniques primaires

Les techniques primaires correspondent à la mise en place de multiples actions pour diminuer les émissions de COV à la source. Il peut s'agir par exemple d'une optimisation des procédés ou d'une modification des matières premières. Lorsque ces mesures sont impossibles à mettre en place, ou insuffisantes pour respecter les valeurs

limites d'émission, il est nécessaire de faire appel à des techniques de traitement des effluents gazeux (techniques dites secondaires).

I.6.2. Techniques secondaires

Les techniques secondaires se partagent en deux groupes : les techniques récupératives et les techniques destructives. Les techniques de récupération des COV présentent l'avantage de permettre un éventuel recyclage de ces polluants. La Figure I-4 présente les différentes techniques possibles :

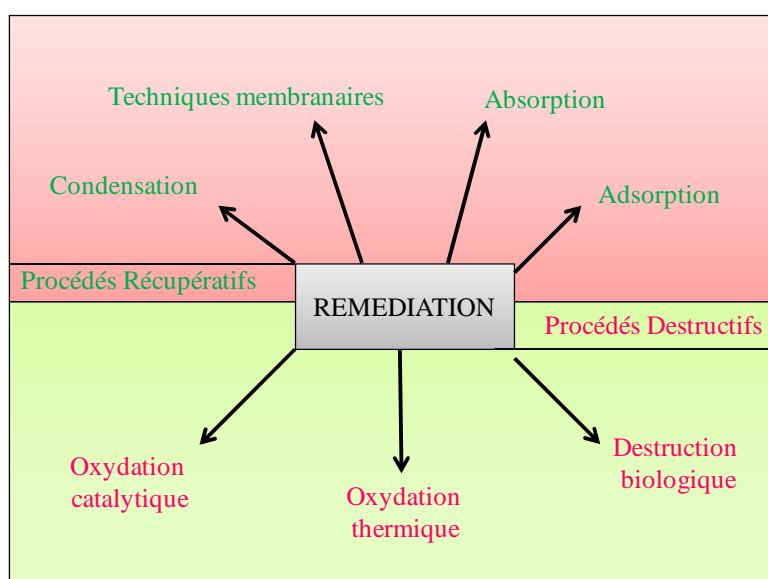


Figure I-4: Techniques de remédiation des COV

Dans le Tableau I-6 on regroupe ces techniques et leurs principales caractéristiques. Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques, voire le couplage des différentes techniques, dépend des divers critères relatifs aux notions : énergie, matières premières, environnement. Le premier critère de choix concerne l'effluent à traiter. Une caractérisation et une quantification fine de cet effluent et, notamment, de ses variations dans le temps sont nécessaires afin de connaître la nature des COV présents, la complexité du mélange, le débit, la concentration, la température, la présence des espèces parasites (poussières, vapeur d'eau, etc.), les conditions moyennes et extrêmes correspondant aux fluctuations de marche du procédé. Les

autres critères importants à prendre en compte sont l'objectif d'épuration recherché (COV et polluants secondaires éventuellement formés comme le monoxyde de carbone et les oxydes d'azotes pour l'oxydation thermique), l'investissement et les coûts de fonctionnement [21] que l'utilisateur est prêt à supporter,...

Technique	Equipement	Conc./g.Nm ⁻³	Débit / g.Nm ⁻³	Remarques
PROCEDES RECUPERATIFS				
Adsorption [22-24]	Lit fixe contenant du charbon actif ou des zéolithes	1-50	1.000 – 100.00	- procédé de référence pour les faibles concentrations - régénération « in situ » ou hors site - sensible à l'humidité (HR < 50 %) - rarement employé pour des composés polymérisables (chlorure de vinyle, styrène), hydrolysables (esters) ou inflammables (aldéhydes, cétones)
Absorption [25]	Colonne garnie immergée (eau, huile, hydrocarbures saturés)	2-50	1.000 – 100.000	rare d'emploi Complexe et coût élevée
Condensation [26, 27]	Condenseur	> 15-20	< 2.000	- emploi déconseillé pour COV volatils (Téb < 60°C) - coût prohibitif si condensation multi-étage nécessaire
Technique membranaires [28-30]	Membrane	0-10	< 1.000	Seul composé à traiter souvent associée à d'autres procédés très efficace Coût de fonctionnement élevé
PROCEDES DESTRUCTIFS				
Destruction biologique [31]	Lit de tourbe	< 1	30– 150.000	température de 10 à 45°C limité aux COV biodégradables
Oxydation thermique [27, 32]	Brûleur	< 20	1.000 – 250.000	- température de 600 à 1000 °C - possibilité de récupération de chaleur (jusqu'à 70 % du coût énergétique) - délicat pour les COV halogénés - investissement important
Oxydation catalytique [33-35]	Lit catalytique	< 10	< 100.000	- température de 350°C (pas de NOx) - risque d'empoisonnement du catalyseur (COV halogénés) - investissement élevé

Tableau I-6: Techniques de réduction des rejets atmosphériques de COV

Actuellement, le traitement des COV se fait à 80% par oxydation thermique. L'oxydation thermique consiste à brûler les molécules organiques présentes dans l'air pour produire du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O). La mise en œuvre la plus simple est d'injecter l'air pollué dans une flamme de gaz naturel (CH₄) où se

produit l'oxydation thermique. La température de l'enceinte est importante et supérieure à 780°C et le temps de séjour d'environ 0,2 à 2s. Le système peut être autotherme (il s'entretient sans apport d'énergie complémentaire) si la concentration en COV est supérieure à environ 10g.m⁻³. Tout le challenge pour ce système est de pouvoir récupérer l'énergie dégagée par un préchauffage de l'air (oxydation régénérative, Figure I-5), et/ou par la mise en place, sur les fumées, d'échangeurs de chaleur pour la production d'eau chaude ou de vapeur (oxydation thermique récupérative, Figure I-6) [36].

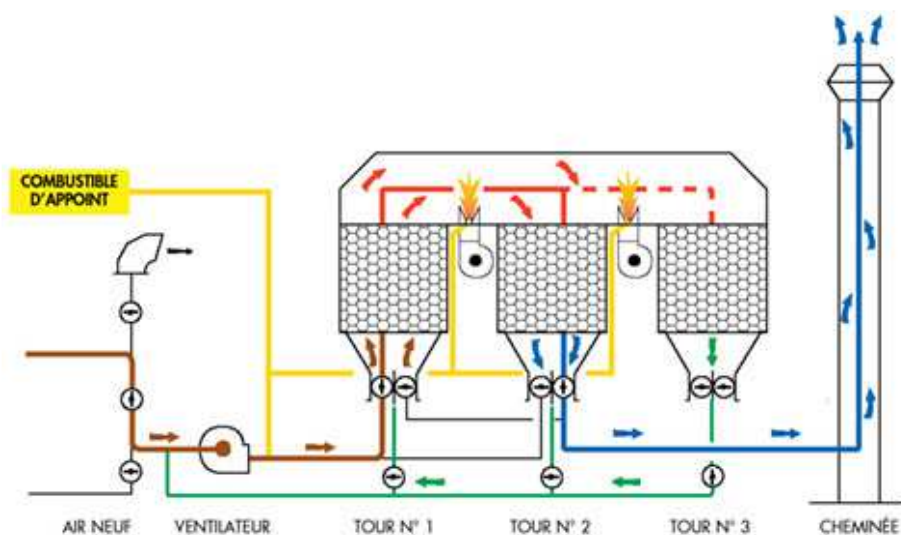


Figure I-5: schéma d'un oxydateur thermique de COV régénératif (source: Babcock Wanson)

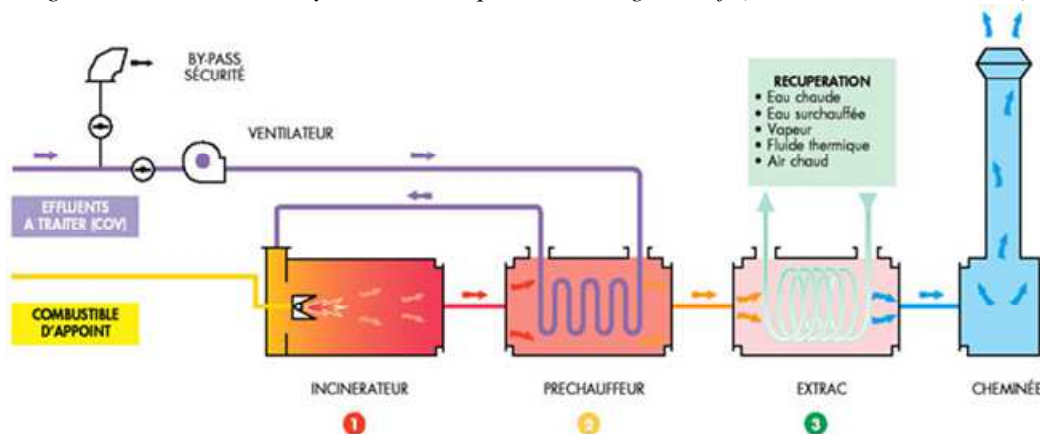


Figure I-6: schéma d'un oxydateur thermique de COV récupératif (source: Babcock Wanson)

Lorsque les COVs sont faiblement concentrés, l'oxydation catalytique présente l'avantage de limiter la dépense énergétique en travaillant à basse température, d'éviter la formation de NO_x et de réduire l'encombrement de l'installation.

I.7 . Oxydation catalytique

Afin de réduire la dépense en énergie du système d'oxydation classique, des catalyseurs peuvent être mis en place. Contrairement aux Etats-Unis et au Japon, l'oxydation en présence de catalyseur est peu développée en Europe alors que la présence d'un catalyseur présente des avantages non négligeables. Tout d'abord, la température de combustion est fortement abaissée (entre 200 et 450°C contre 600 et 1100°C sans catalyseur), ce qui permet de réaliser des économies d'énergie (réduction de la consommation de fuel) et surtout d'éviter la formation de NO_x (inévitables à haute température). De plus, la formation de produits intermédiaires, beaucoup plus toxiques que les COV de départ, résultant d'une oxydation incomplète (par exemple les dioxines pour les COV chlorés) peut être évitée. Comme pour l'oxydation thermique classique, il existe les systèmes récupératifs et régénératifs.

L'inconvénient majeur de l'utilisation d'un catalyseur est la durée de vie de celui-ci. En effet, le catalyseur se désactive au cours du temps. D'après Bartholomew [37], les cinq principales causes de désactivation sont : l'empoisonnement, l'encrassement, les dommages mécaniques, la corrosion (ou lessivage) et la dégradation thermique. Dans notre cas, cette dernière est probablement la plus sérieuse, puisque l'on s'attend, sous l'effet conjugué de la température et de la présence d'eau issue de l'oxydation du COV (dégradation hydrothermale), à observer un phénomène de frittage du catalyseur (perte de surface active du catalyseur liée à une augmentation de la taille de cristallites de la phase active).

II . CATALYSEURS UTILISÉS POUR L'OXYDATION DES COV

Actuellement, trois grandes familles de catalyseur sont répertoriées et utilisés dans les réactions d'oxydation des COV:

1. les catalyseurs supportés :

- à base de métaux nobles
 - à base d'oxydes de métaux de transition
2. les catalyseurs massiques,
- à base de métaux de transition
 - à base d'un mélange métal noble-métal de transition
3. Les catalyseurs monolithiques.

II.1 . Catalyseurs supportés

Le Tableau I-7 rappelle les avantages et les inconvénients de l'utilisation des métaux nobles et des métaux de transition comme phase active dans le cas de catalyseurs supportés.

	Activité	empoisonnement	Frittage	coût
Métaux nobles	+	-	-	-
Oxydes des métaux de transition	-	+	+	+

Tableau I-7: avantages et inconvénients de l'utilisation des métaux nobles et des oxydes de métaux de transition comme phase active de catalyseur en vue de l'oxydation de COV

II.1.1 . A base de métaux nobles

L'étude des métaux nobles se limite essentiellement au palladium et au platine supportés [38, 39], en raison de leur faible coût comparé aux autres métaux tels que l'iridium, le rhodium, le ruthénium et l'osmium. De plus, ces derniers ont la propriété de former des oxydes relativement volatils [40, 41] ce qui est, la plupart du temps, incompatible avec une utilisation en tant que composés purs en raison des températures élevées de fonctionnement des installations catalytiques d'oxydation.

Le platine présente une activité plus importante que le palladium pour l'oxydation des alcanes [42] excepté le méthane [43], des oléfines [44, 45], du benzène [46]. Les catalyseurs à base de palladium, quant à eux, se révèlent plus actifs pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle. Sur zéolithes, Dégé et al. notent que les

catalyseurs au platine sont plus actifs que ceux échangés au palladium lors de l'oxydation du o-xylène [47]. Sharma et al. [38] montrent que la meilleure solution est, en fait, la combinaison du platine et du palladium. Elle présente une meilleure activité catalytique pour l'oxydation du méthanol, de l'acétone et du chlorure de méthylène que les métaux précieux pris individuellement. Une étude de Narui et al. [48] indique que l'addition de Pt à PdO/ γ -Al₂O₃ n'augmente pas seulement l'activité catalytique mais stabilise également le catalyseur.

Catalyseur	Nature des COV	Domaine de conc. /ppm	Conc. En oxygène /%	Domaine de température /°C	VVH / H ⁻¹	Réf
Pt /FCC	Benzène	200	21	130-200	5.000	[49]
Pt /TiO ₂ (W ⁶⁺)	Benzène Acétate d'éthyle	250	21	150-250 120-220	30.000	[50] [51]
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Toluène MEK	1250 1750	21	120-180 100-180	6.900	[52]
TORVEX VOC (à base de Pt)	Benzène Ethénylbenzène	1012 786	21	100-300 100-350	133.900	[53]
0,3 % Pt/ Al ₂ O ₃	Méthanol Toluène n-butylamine n-hexane	600	21	140-175 175-225 180-325 180-350	20.000	[54]
0,15% Pt/Al ₂ O ₃ /Al	Toluène Propan-2-ol MEK Acétone	225	21	140-240 175-275 130-260 130-350	3.680	[55]
0,3 % Pd/ Al ₂ O ₃	Buthanol Benzène Acétate d'éthyle	150-250	21	125-225 120-300 200-300	30.000	[46]

Tableau I-8: Quelques exemples de catalyseurs à base de métaux nobles

Le platine et le palladium ont tendance à former une couche métal-oxyde en surface stable aux températures étudiées, ce qui explique l'ordre zéro par rapport à l'oxygène déterminé lors des études cinétiques [56-58]. Le potentiel d'ionisation du platine étant plus élevé que celui du palladium, son oxyde a une plus faible stabilité et donc la compétition d'adsorption entre l'oxygène et l'hydrocarbure sur le platine métallique est favorisée, ce qui lui confère une activité supérieure.

II .1 .2 . A base de métaux de transition

Compte tenu du prix élevé, de la sensibilité à l’empoisonnement, et des risques de frittage des métaux précieux, les catalyseurs à base d’oxydes de métaux de transition constituent, malgré une activité moindre, une alternative intéressante pour les réactions d’oxydation totale des COV. Dans cette catégorie, le choix de la phase active est vaste, puisque les oxydes supportés de Mn, Cu, Fe, Cr, V, et Co [59-66] révèlent de bonnes capacités catalytiques pour l’oxydation de différents COV. L’ordre d’activité de ces phases actives est fonction de la nature de l’hydrocarbure à oxyder, du débit, de la concentration, de la teneur en phase active et du support.

Pour de nombreux auteurs, les catalyseurs à base d’oxyde de manganèse et d’oxyde de cuivre supportés sont généralement les plus actifs dans les réactions d’oxydation totale des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) [60], du cyclohexane [66], et des composés aromatiques chlorés[67]. La meilleure activité catalytique de ces solides est observée quel que soit le support utilisé, puisqu’une étude comparative des performances catalytiques de différents oxydes de métaux de transition supportés sur alumine gamma [60, 66], silice et titane [66, 67] ont également montré que les oxydes de cuivre et de manganèse sont les oxydes de métaux de transition les plus actifs. Il est important de préciser que toutes ces études ont été réalisées sur des catalyseurs supportés présentant de fortes teneurs en phase active (>5% en masse) afin d’obtenir une activité catalytique au moins comparable à celle des catalyseurs préparés à base de métal noble supporté.

II .2 . Catalyseurs massiques

II .2 .1 . A base d'oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par une grande mobilité électronique et des états d’oxydation variables et positifs. Généralement, ils sont

moins chers mais moins actifs que les métaux précieux. Dans l'industrie, cette diminution d'activité est compensée par des vitesses spatiales plus faibles [41]. Ces catalyseurs ont la propriété d'être plus résistants à l'empoisonnement que les métaux nobles supportés.

Catalyseur	Nature des COV	Domaine de conc.	Conc. en oxygène	Domaine de Tem /°C	VVH /H ¹	Réf
Mn ₃ O ₄	Propapne Propène Propan-1-ol Propan-2-ol Propanal Propanone Propénal	1-2 % 6-12 %	6-12 %	200-400	60,000	[68]
Nodules de manganèse	Méthanol Acétone Propan-2-ol	500-550 ppm 400-450 ppm 250-300 ppm	21 %	170-220 180-260 180-280	-	[69]
γ-MnO ₂	Benzène Acétate d'éthyle n-hexane	250 ppm	21 %	160-220 75-160 100-200	72,000	[70]
CuO, Fe ₂ O ₃ , NiO, Co ₃ O ₄ ,	Acétaldéhyde	50 ppm	21 %	50 -500	30.000	[71]
Catalyseurs à base de Cr et Cu	Ethanol o-xylène	7 % 1.8 %	21 %	100-400	4.800	[72]
Cu/Fe ₂ O ₃	Méthanol	0.7 %	10 %	75-150	-	[73]
Cu, Mn, Fe, V, Mo, Co, Ni, Zn sur γ- Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ou SiO ₂	Toluène	1000 ppm	21 %	20-350	-	[74]
Ln(III)/SnO ₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) Cr (VI)/SnO ₂ , Cr (III)/SnO ₂	Propane	0.78 %	21 %	25-525	4.500	[75]
MgCr ₂ O ₄ , Co ₃ O ₄	Propapne Propan-2-ol Propanone Propène	2 %	10 %	300-450 150-500 150-500 200-400	-	[76]
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	Propapne Propène Propan-1-ol Propan-2-ol Propanal Propanone Propénal	0.1-2 %	12-20 %	227->527 299-427 77-427 77-427 77-427 277-427 277-427	60.000	[77]

Tableau I- 9: Quelques exemples de catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont à la fois des catalyseurs d'oxydation ménagée et d'oxydation totale. Les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P : ils possèdent un réseau déficient en électrons et la conductivité électrique dépend alors du déplacement de « trous » chargés

positivement au sein du réseau ; ils adsorbent très rapidement l'oxygène car les électrons provenant du cation peuvent facilement se combiner avec l'oxygène pour former des espèces actives de type O^{\cdot} . De nombreuses études ont été menées sur les activités oxydantes des différents oxydes mais leurs comparaisons s'avèrent difficile en raison des modes opératoires différents (composés, concentrations, débit, VVH...). Les oxydes de métaux de transition les plus actifs sont les oxydes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu auxquels on peut ajouter V_2O_5 .

Les catalyseurs à base de cuivre ont été énormément étudiés du fait de leur activité catalytique élevée. Hettige et al. [78] ont montré que le manganèse et le cuivre sont les éléments les plus actifs pour l'oxydation du cyclohexane mais seul le manganèse présente une sélectivité totale en eau et dioxyde de carbone. Des résultats identiques sont obtenus par Parida et al. [69] pour l'oxydation du méthanol, du propan-2-ol et de l'acétone et par Kim [74] pour l'oxydation du toluène.

Pour l'oxydation totale de l'éthanol [72], du propane [75], du xylène [72] et du 1,2 dichlorobenzène [79], les meilleurs résultats sont obtenus avec des catalyseurs contenant une grande quantité de chrome. Finocchio et al. [77] ont effectué une étude comparative entre deux catalyseurs commerciaux : $Mn_2O_4-TiO_2$ et $V_2O_5-WO_3/TiO_2$. Ils en concluent que l'oxyde de vanadium est un catalyseur inadapté pour l'oxydation des hydrocarbures aliphatiques pour une gamme de températures comprises entre 100 et 500 °C et donne même des composés très dangereux tels que les oléfines. L'oxyde de manganèse donne des résultats plus satisfaisants pour ces composés. Par contre, pour l'oxydation des hydrocarbures polyaromatiques, l'oxyde de vanadium présente la meilleure activité catalytique parmi les divers oxydes [80-82]. Baldi et al. [68] ont publié une étude globale sur l'oxydation catalytique de composés organiques en C_3 sur Mn_3O_4 . Les résultats obtenus sont moins bons que ceux constatés sur les métaux

nobles [83] et, pour le propan-2-ol, à ceux constatés sur CoO_4 [84]. Cependant, Mn_3O_4 a une meilleure activité que CuO et MgCr_2O_4 [84]. Dans le cas de l'oxydation de l'acétone, l'activité est comparable à celle mesurée sur CuMn_2O_4 [85]. Des travaux réalisés par le même groupe montrent que Fe_2O_3 [86] a une activité catalytique moindre comparée à celle de Mn_3O_4 lors de l'oxydation du propane et du propène. Pour l'oxydation de méthane seulement, McCarthy et al. [87] ont observé la séquence suivante : $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$

G. Picasso et al. [88] rapportent que l'oxyde de cérium CeO_2 a un bon comportement redox et une haute capacité de stockage d' O_2 . De plus l'incorporation de Zr^{4+} dans la maille de CeO_2 conduit à de meilleures performances catalytiques pour la combustion du n-hexane en s'appuyant sur la stabilité thermomécanique de ZrO_2 et la capacité de stockage en oxygène grâce aux bonnes propriétés redox du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Ting Rao et al. [89] montrent que grâce à ses propriétés redox, l'oxyde de manganèse est particulièrement étudié pour l'oxydation catalytique des COVs. A titre d'exemple, Ismagilov et al. (Boreskov Institute of Catalysis, Russia) ont élaboré un catalyseur très actif à base de MnO_2 qui permet une conversion totale du toluène à une température de 100°C . Lopez et al. [90] soulignent le fait que les oxydes de manganèse (MnO_2 – Mn_2O_3 – Mn_3O_4) sont des catalyseurs peu coûteux, non toxiques pour l'environnement et actifs pour la combustion de composés organiques volatils et notamment pour l'oxydation totale du méthane. Néanmoins, les oxydes de manganèse de degré d'oxydation (IV) sont instables à haute température. Le dopage par le zirconium permet la stabilisation du Mn(IV). Dans cette même publication les auteurs montrent que le mélange d'oxydes Mn-Zr est un matériau plus stable que l'oxyde de manganèse seul et un catalyseur très actif pour l'oxydation total du phénanthrène en

CO₂ à des températures relativement basses. Shi et al. [91] se sont concentrés sur les oxydes binaires MnO_x-CeO₂ et stipulent que ces derniers sont des catalyseurs prometteurs pour les réactions d'oxydation totale. La synergie entre MnO₂ et CeO₂ améliore largement les caractéristiques catalytiques du matériau telles que la capacité de stockage d'oxygène et sa mobilité à la surface du matériau. Ainsi, ce mélange d'oxydes, notamment Mn_{0,3}Ce_{0,7}O₂, possède de bonnes activités catalytiques pour une conversion en méthane de 92% à une température relativement basse de 470°C ainsi que pour l'oxydation complète du formaldéhyde à 100°C grâce à l'espèce Mn⁴⁺ et à une maille riche en oxygène [92]. Cette dernière recherche mentionne que le ratio optimal de Mn-Ce dépend de la nature du polluant à oxyder, comme par exemple le cas de l'élimination du phénol et du carbone organique total où le composé de ratio Mn/Ce = 6/4 montre la meilleure activité catalytique [93]. En outre, les résultats de Picasso et al. [88] montrent que l'interaction cérium-manganèse modifie largement les propriétés redox du manganèse et augmente la mobilité d'oxygène, ce qui promeut l'activité oxydative du catalyseur. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de S. Imamura et al. [94] qui montrent que l'addition d'un faible taux de Ce affecte remarquablement l'état d'oxydation de l'oxyde de manganèse. En effet, à des températures inférieures à 427°C et en présence de Ce, le degré d'oxydation du Mn est de 3,2 pour 2,85 en absence de Ce. Ce qui laisse à conclure qu'à des faibles températures, le cérium fournit de l'oxygène à l'oxyde de manganèse et le retire à haute température. Ainsi, l'ajout de cérium améliore l'action de l'oxyde de manganèse dans l'oxydation du CO et ceci grâce à la bonne capacité du cérium à stocker l'oxygène.

Finalement, Ting Rao et al. [89] combinent les trois éléments : Ce, Zr et Mn. Les oxydes Ce-Mn gagnent en stabilité thermique et mécanique pour l'oxydation

complète de l'éthanol par du zirconium. Cette observation est confirmée par les travaux de G.Picasso et al [88] qui montrent que l'oxyde $CeMnO_x$ est plus actif que $CeZrO_x$ pour la réaction d'oxydation de l'hexane mais que ce dernier est plus résistant à la désactivation.

Parmi les catalyseurs étudiés, il est donc très difficile d'établir un classement pour l'ensemble des COV car les publications font état de résultats avec des paramètres toujours différents. La modification d'une variable peut avoir une influence importante sur l'oxydation totale d'un composé.

II .3 . Catalyseurs monolithiques

II .3 .1 . Généralités sur les monolithes

Le nom commun « monolithe » provient du grec « $\mu\omicron\nu\omicron\nu\ \lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ » (« mono lithos ») signifiant « pierre d'un seul bloc ». Les catalyseurs monolithiques constituent à l'heure actuelle la mise en forme la plus répandue et sont de ce fait d'une considérable importance économique au niveau des applications du génie chimique et de la catalyse à l'échelle industrielle [95]. Cela est dû au succès commercial de procédés catalytiques bien connus tels que : (i) la purification des gaz d'échappement automobile [96, 97]; (ii) la diminution des taux de NO_x émis dans l'atmosphère par les cheminées de centrales de production d'électricité par des procédés de réduction catalytique sélective [96, 98] ; et (iii) la combustion catalytique des COV (composés organiques volatils) [99, 100]. D'autres applications prometteuses sont envisagées au niveau des procédés multiphasés pour lesquels des catalyseurs monolithiques offrent des résultats tout à fait comparables, voire meilleurs, aux catalyseurs en lit fluidisé. C'est en particulier le cas pour des réactions rapides à températures élevées (reformage en phase vapeur, oxydation partielle d'hydrocarbures, déshydrogénation oxydante, etc...).

Comme le catalyseur monolithique est constitué d'une seule pièce, aucune attrition par le frottement de particules les unes contre les autres n'a lieu. De plus, la grande ouverture frontale permettant l'accès aux canaux droits engendre une perte de charge extrêmement faible et permet d'éviter toute accumulation de particules. Néanmoins, les monolithes présentent des inconvénients : régime d'écoulement le plus souvent laminaire le long des canaux, manque d'interconnexions entre canaux ainsi qu'une faible conductivité thermique radiale. Un flux laminaire engendre une large distribution de temps de résidence, ce qui est défavorable aux hauts niveaux de conversion. Bien que le transport radial soit régi par la diffusion des réactifs en phases fluides au travers de la porosité de l'enduit, le transport est suffisamment rapide grâce à la faible taille des canaux ainsi qu'à une grande diffusion des gaz. En revanche, dans le cas des phases liquides, la diffusion est inférieure de trois ordres de grandeur. Cela explique le fait que les monolithes ne sont pas très attractifs pour les réactions en phase liquide [101]. Même si l'utilisation des monolithes et autres catalyseurs mis en forme est très répandus, très peu de données concernant leurs méthodes de préparation sont disponibles dans la littérature scientifique ouverte. Ce dernier point s'explique notamment par le fait que la plupart des travaux de préparation sont effectués dans l'industrie d'une part, et que l'intérêt commercial de publier dans la littérature ouverte les résultats rendant compte des progrès accomplis dans le domaine reste très limité d'autre part.

II .3 .2 . Propriétés des supports monolithiques

Les supports monolithiques présentent une bonne résistance mécanique ainsi qu'une grande stabilité thermique même si un compromis entre ces deux propriétés reste à noter. La production de monolithes à l'échelle commerciale a été fortement favorisée par leur utilisation dans le secteur automobile dans le cadre du traitement

des effluents gazeux [102]. La géométrie sophistiquée des monolithes en forme de nid d'abeilles pose quelques problèmes inhérents à l'uniformité et à l'homogénéité des couches d'enduction. Il importe en effet de s'assurer que ces dernières soient assurées sur la longueur et la section de tout l'ensemble des canaux. Pour fonctionner de façon satisfaisante, malgré les importants gradients de températures engendrés par ce type d'application, les monolithes en nid d'abeille doivent être caractérisés par une porosité et un diamètre moyen des pores bien contrôlés. Habituellement, le diamètre moyen des pores se situe dans la gamme 3-30 μm , la porosité étant comprise entre 30 et 45 % [103]. Les sols (solutions colloïdales) de faible viscosité, qui présentent des tailles de particules très faibles, peuvent pénétrer facilement au sein de la porosité de la structure au lieu de recouvrir la surface des parois. Par conséquent, la géométrie complexe du support ainsi que la différence significative entre la taille des pores et celle des particules contenues dans les sols font de l'enduction de couches épaisses et planes des parois des monolithes un véritable défi. L'établissement d'une corrélation entre les propriétés et autres caractéristiques de l'enduit (viscosité du sol, taille des particules, etc.) et les propriétés du support (porosité, distribution de la taille des pores), s'avère dès lors nécessaire afin de pouvoir ajuster le dépôt en fonction de caractéristiques spécifiques (épaisseur de la couche d'enduction, taille des pores, perméabilité, etc.)

Deux types de monolithes peuvent être distingués : les monolithes métalliques et les monolithes en céramique. La conductivité thermique des monolithes métalliques est beaucoup plus grande que celle des céramiques, tandis que la quantité de solide par unité de volume est inférieure puisque les monolithes métalliques contiennent une quantité limitée de métaux. Par conséquent, la capacité thermique est très basse ce qui permet de les échauffer ou de les refroidir rapidement.

II .3 .3 . Monolithes métalliques

Les monolithes métalliques sont produits uniquement par ondulation (corrugation), suivie d'un enroulement ou d'un pliage pour former le monolithe selon la forme voulue [101]. Ils doivent résister aux atmosphères oxydantes. Les alliages stables dans des environnements oxydants à haute température sont les alliages fer-chrome, contenant de l'aluminium (0,5-12 %), du chrome (20 %), de l'yttrium (1-3 %) et du fer, et le kanthal, qui contient de l'aluminium (5,5 %), du chrome (22 %), du cobalt (0,5 %) et du fer [103]. La stabilité de ces alliages provient de la ségrégation par une couche dense et protectrice d'alumine recouvrant leur surface. En contrepartie, cette couche d'oxyde rend leur soudage difficile [104-106].

II .3 .4 . Monolithes céramiques

Les monolithes en céramique peuvent être fabriqués soit par extrusion, soit par ondulation (corrugation), cette dernière technique étant celle utilisée principalement et employant divers matériaux. La cordiérite, de formule $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, est la plus souvent utilisée, particulièrement comme support de catalyseurs, malgré une température maximum d'utilisation modérée (environ 1200°C). La mullite, de composition $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, est aussi utilisée pour la fabrication de monolithes. La zircone, ZrO_2 , est utilisable à plus haute température, mais la porosité nécessaire pour assurer une bonne adhésion de l'enduit peut s'avérer difficile à obtenir. Le carbure de silicium, le nitrure de silicium et le titanate d'aluminium sont autant d'autres exemples de matériaux utilisables à des températures supérieures à 1200°C.

Le support présente en général une surface inerte qui permet une bonne dispersion de la phase active métallique pour une utilisation très efficace. Dans certains cas (type de réaction, conditions réactionnelles), le support peut participer à

l'activité catalytique. Néanmoins, l'influence du matériau du support reste faible, probablement plus faible que celle de la géométrie du catalyseur [107].

P.O. Theyenin et al. [108] rassemblent quelques informations sur les matériaux des monolithes utilisés dans pour la mise en œuvre de réactions de combustion catalytique à haute température (Tableau I-10).

Matériau	Composition	Température. Max. /°C	Expansion thermique relative	Remarques
Cordiérite	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1200–1400	1	Excellente résistance aux chocs thermiques, coût modéré
Mullite	$Al_6Si_2O_{13}$	1350	2	Bonne résistance à la corrosion
Titanate d'aluminium	Al_2TiO_5	1800	2	-
Alumine dense	$\alpha-Al_2O_3$	1500–1600	8	Faible coût
Magnésie	MgO	1800	10	-
Mullite- titanate d'aluminium	$Al_6Si_2O_{13}-Al_2TiO_5$	1550	4	Bonne résistance aux chocs thermiques
NZP	$NaZr_2(PO_4)_3$	<1500	<2	-

Tableau I-10: Monolithes utilisés pour la combustion catalytique à haute température

J.L. Williams et al. [109] inventorient les diverses applications possibles et connues de supports de cordiérite en céramique cellulaire :

- Contrôle des émissions automobiles
- Contrôle des émissions fixes
- Filtres pour métaux fondus
- Purification d'atmosphères intérieure
- Incinération catalytique
- Ultrafiltration
- Filtration d'eau
- Filtres à particules (Diesel)
- Poêles à bois
- Stockage du gaz naturel
- Traitement de l'ozone
- Échangeurs de chaleur industriels
- Supports catalytiques (génie chimique)

Le succès des monolithes en cordiérite comme supports de catalyseurs dédiés au traitement des effluents gazeux d'origine automobile a suscité un intérêt croissant de l'industrie chimique pour les réacteurs catalytiques. Pour nombre d'applications, d'autres matériaux de support de catalyseurs et d'autres mises en forme peuvent être utilisés puisque les spécifications en termes de chocs thermiques restent souvent moins exigeantes que celles requises dans le cas de l'application automobile. En général, la plupart des matériaux inorganiques de support de catalyseurs utilisés dans le domaine de la chimie conventionnelle et de la chimie fine peuvent être mis sous forme de monolithes par des procédés d'extrusion. Les auteurs ont montré que les limitations de transfert de matière de la phase gazeuse à la surface du catalyseur, tout comme les limitations de transfert de matière au sein même de la couche d'enduction (wash-coating) ont d'importants effets sur la conversion. Ces facteurs dépendent de la forme des canaux et de la charge en enduit. Une méthode de description du profil de distribution de la couche d'enduction a été présentée pour différentes formes de canaux et différentes charges en enduit. Cela permet la prédiction de facteurs d'efficacité et de coefficients de transfert de matière en fonction de la géométrie des canaux et de la charge en enduit dans le cas de l'oxydation de propane. Par comparaison de différentes formes de cellules, il a été montré que ce sont davantage les différences de diffusion dans la couche d'enduction qui contrôlent la conversion que les différences de vitesses de diffusion dans la masse. Les résultats mettent en évidence qu'il existe une charge en enduit optimum pour chaque géométrie de cellule qui de plus dépend de la température du catalyseur. Ces charges optimales varient d'environ 12 % (en masse) pour des canaux de forme hexagonale à 1573°C, à plus de 50 % pour des canaux triangulaires à 1073°C. Il apparaît qu'en général, les canaux hexagonaux et carrés offrent des performances similaires à haute température pour des

charges en enduit dépassant les 20 %, tandis que les canaux triangulaires présentent de plus faibles performances pour toutes les conditions [110]. A. S. Bodke et al. [107] présentent une étude sur l'influence de supports monolithiques sur la production de gaz de synthèse et d'oléfines par oxydation ménagée d'hydrocarbures légers sur des catalyseurs à base de métaux nobles. Il est observé que l'effet du changement du matériau du support est plus faible que celui lié à la géométrie.

Le Tableau I-11 rassemble quelques propriétés physiques de matériaux de support en céramique. Les inconvénients des monolithes en céramique par rapport aux monolithes métalliques sont leur faible conductivité thermique qui les exclut de toute application nécessitant des échanges de chaleur à travers leurs parois. Outre la nature et les propriétés des matériaux utilisés, les additifs utilisés pendant l'extrusion, le pH, la teneur en eau et la force d'extrusion sont aussi des paramètres importants qui définissent les propriétés des monolithes.

Matériau de support	Température de fusion /°C	Conduction thermique	Résistance à la compression /psi	Module de rupture /psi	Expansion thermique /10 ⁶ .K ⁻¹
Cordiérite	1470	—	215	192	2,0
Mullite	1700	Élevée	108	160	—
α-Al ₂ O ₃	1870	Élevée	301	418	7,5
Tétra aluminate de zircon	2100	Faible	181	150	8,0
ZrO ₂ stabilisée	2470	Faible	146	256	7,9
Carbure de silicium	1720	Très élevée	155	240	5,5
Silicate de lithium et d'aluminium	1367	—	150	190	1,2

Tableau I-11: propriétés physiques de matériaux de support en céramiques

Des monolithes en cordiérite obtenus par extrusion ($S_{\text{BET}} = 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont été lavés avec différents acides organiques et inorganiques afin de préparer des échantillons atteignant une surface spécifique d'environ $255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les résultats

d'analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (SPX), par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que le traitement acide provoque la disparition d'ions aluminium et magnésium de la structure avec formation de silice pure et amorphe à la surface de la cordiérite. Le traitement acide génère en outre des micropores et des mésopores, la microporosité provenant probablement de la destruction de la structure cordiérite suivie de la redéposition de silice amorphe. La distribution en taille des pores dépend du choix de l'acide et des conditions des expériences, ce qui permet de pouvoir envisager le contrôle de la porosité des échantillons. Les monolithes en cordiérite une fois activés conservent une surface spécifique de l'ordre de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ jusqu'à 900°C . Par contre, ils présentent une faible résistance mécanique à l'issue de lavages poussés [111].

II .3 .5 . Présentation de la structure monolithique en nid d'abeilles

Les structures en nid d'abeilles (Figure I-7) ont été développées il y a plusieurs décennies. Les matériaux les plus utilisés pour fabriquer ces nids d'abeilles restent principalement la mullite et la cordiérite. Cette dernière présente une phase anisotrope cristalline avec un faible coefficient d'expansion thermique ce qui permet d'avoir une orientation favorable durant le procédé d'extrusion. Ce matériau est particulièrement prisé car il permet d'allier une résistance thermique aux chocs, une dureté importante pour être utilisable dans le milieu automobile, une inertie chimique vis-à-vis des phases d'enduction et des phases actives déposées [112, 113].

Les inconvénients de la cordiérite résident dans le caractère isolant du matériau qui est pénalisant lorsque le support est utilisé pour des réactions exothermiques ou endothermiques car la chaleur formée, dans le cas des réactions exothermiques, n'est pas évacuée hors de la zone réactionnelle entraînant la formation de points chauds.

Pour les réactions endothermiques, l'apport de la chaleur par le chauffage externe n'est pas efficace et entraîne une chute de l'efficacité du catalyseur due à l'abaissement de la température dans la zone réactionnelle. Le catalyseur est déposé sur les parois du support et de ce fait, une partie de la section du canal n'est pas utilisée.

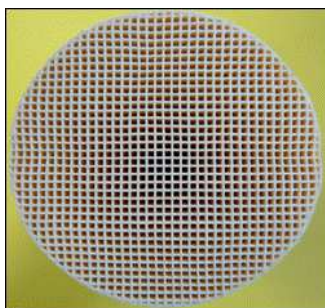


Figure I-7: Photo d'un monolithe brut, 200 cpsi (nid d'abeille) en cordiérite

III . VOIES DE SYNTHÈSE

Dans cette étude sur les différentes voies de synthèses, on se limite essentiellement sur les voies de synthèses d'oxydes mixtes pour les catalyseurs massiques et supportés (catalyseurs en poudre), et les types de méthodes de préparation de la couche d'enduction ainsi le dépôt de la phase active pour les catalyseurs monolithiques.

III .1 . Catalyseurs en poudre

III .1 .1 . Synthèse par voies conventionnelles

Conventionnellement, les méthodes de préparation d'oxydes mixte sont [114]:

- Coprécipitation de sels correspondants. Cette méthode permet d'avoir des matériaux de surfaces spécifiques raisonnables mais instables à haute température.
- En solution. Cette méthode requiert une étape de calcination prolongée à de hautes températures et ceci provoque le frittage du matériau et fait diminuer l'activité catalytique du matériau.

- Méthode sol-gel qui requiert l'utilisation de précurseurs chers comme les alcoxydes.

Shi L.M et al. [91] présentent la synthèse de 15% (massique) d'oxyde mixte MnCeO_x supporté sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, préparé par co-imprégnation. Les précurseurs nitrates solubilisés dans l'eau distillée après évaporation et séchage, sont calcinés à 500°C durant 5h. L'échantillon sans cérium apparaît sous forme de MnO_2 (pyrolusite, syn) de structure tétragonale. Par contre une calcination à 350°C pendant 3h d'un échantillon d'oxyde de manganèse pur [92] révèlent un mélange d'oxydes de manganèse : MnO_2 ; Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et Mn_5O_8 montrant ainsi l'importance de la température de calcination. A une faible teneur en Ce ($\text{Mn}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}$), l'échantillon révèle toujours la présence de la phase tétragonale de MnO_2 et pas d'apparition de pics correspondant à la diffraction de l'oxyde de cérium. Par contre les échantillons $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}$ et $\text{Mn}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}$, cristallisent dans une structure cubique type fluorine avec une contraction de maille par rapport à la cérium pure pour former une solution solide Mn-Ce. Ces observations sont corroborées par l'équipe de Picasso et al. [88] qui observent de plus un élargissement des pics de diffraction avec la teneur en manganèse ; qu'ils interprètent comme la création de défauts alliés à un faible degré de cristallinité et à de plus petits cristallites.

Si l'on considère maintenant l'oxyde ZrMnO_x , l'une des voies de synthèse pertinente [90] s'effectue à partir de la co-précipitation d'acétate de manganèse et de zirconium dans une solution diluée d'acide acétique en présence de carbonate d'ammonium. Après séchage, l'échantillon est traité sous air à 600°C et 800°C pendant trois heures suivant deux calcinations distinctes. Une série d'oxydes binaires $\text{Mn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ a été synthétisée ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 0,9$ et 1). Les diffractogrammes des différents échantillons, calcinés à 600°C , (à part ceux de $\text{Mn}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}$ et Mn_0Zr_1 qui montrent seulement la phase ZrO_2 tétragonale) montrent non seulement la présence de

la phase tétragonale bixbyite de $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, mais aussi celle de la phase tétragonale polymorphe d'oxyde de zirconium. Pour les deux derniers échantillons calcinés à 800°C on observe outre les composés précédents les raies caractéristiques de la phase ZrO_2 monoclinique. De plus, il est à noter que le paramètre de maille de ZrO_2 tétragonale a sensiblement diminué pour les échantillons ayant un rapport Mn/Zr supérieur à 0,25. Il a été suggéré la formation d'une solution solide par l'incorporation de Mn^{4+} ($0,53 \text{ \AA}$) ayant un rayon plus faible que Zr^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$) dans la maille ZrO_2 . Par contre, il n'y a pas eu de variation au niveau des paramètres de la maille $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ce qui veut dire que le zirconium est insoluble dans la bixbyite.

Bien que l'élaboration d'oxyde mixte soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons. Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme (Figure I-8). Il permet aussi de contrôler précisément la stoechiométrie [115-117].

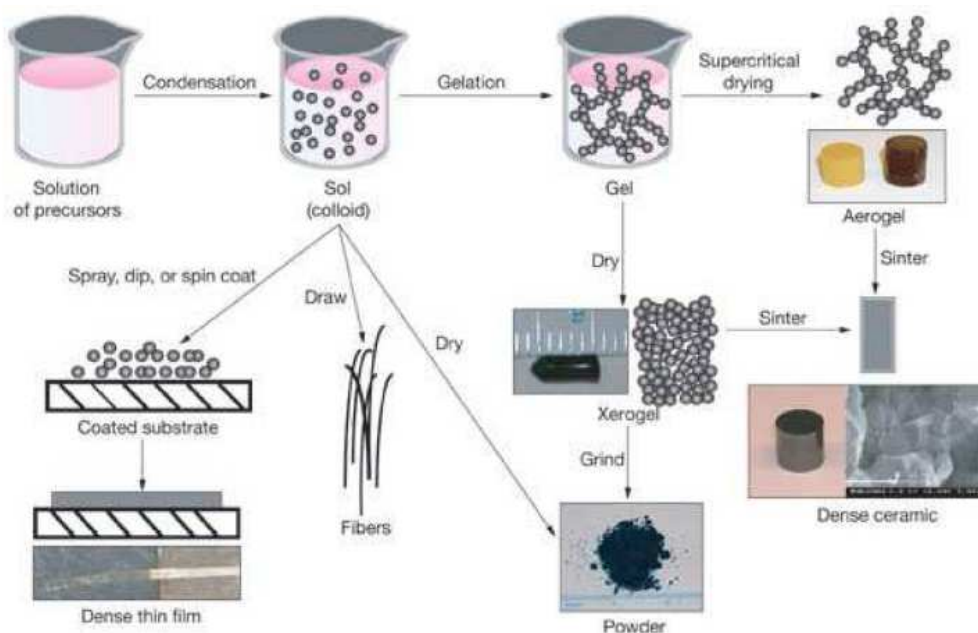


Figure I-8: les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel

En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel

à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.

a . Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, bien que connu depuis près de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. Utilisé pour la préparation des oxydes métalliques, il a fait l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- synthèse de poudres très fines.
- permet un meilleur contrôle de la texture, de la composition et de la structure.
- conduit à des oxydes métalliques de grandes surfaces spécifiques réactives.
- mélange des constituants de départ a lieu à l'échelle moléculaire et si le procédé de gélification est correct, ce haut degré d'homogénéité se retrouvera dans la poudre obtenue.

Définitions

Avant d'aborder la chimie du procédé sol-gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions [118, 119] .

Un sol : est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par gravitation.

Un gel : est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules

colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules) le gel est appelé polymérique.

Principe de la méthode

Les procédés sol-gel mettent en jeu des réactions de polymérisation inorganique qui peuvent être effectuées en phase aqueuse ou en phase organique. Ils consistent à former selon des techniques variées, des petites particules d'oxydes hydratés dont la taille est généralement située dans le domaine colloïdal (quelques dizaines à quelques centaines d'angströms). Selon la taille et la concentration des macromolécules formées, on obtient des sols ou des gels.

Classification des procédés sol-gel

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- Voie métallo-organique ou polymérique: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

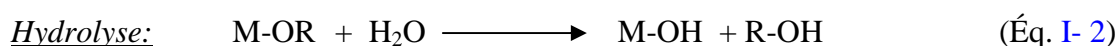
Cette voie de synthèse a été mise en oeuvre dans nos travaux pour obtenir des oxydes ternaires Zr-Ce-Mn-O en vue de l'élaboration des poudres et des sols d'enductions pour les monolithes céramiques.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxyde et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Principe d'une synthèse par voie métallo-organique

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques: $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn...) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné.

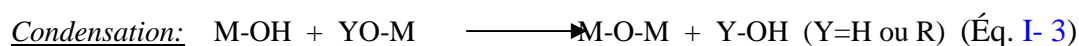
Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.

***Réaction d'hydrolyse (cas où X=H)***

Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

Réaction de condensation (cas où X=M)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces [120] (Figure I-9) :

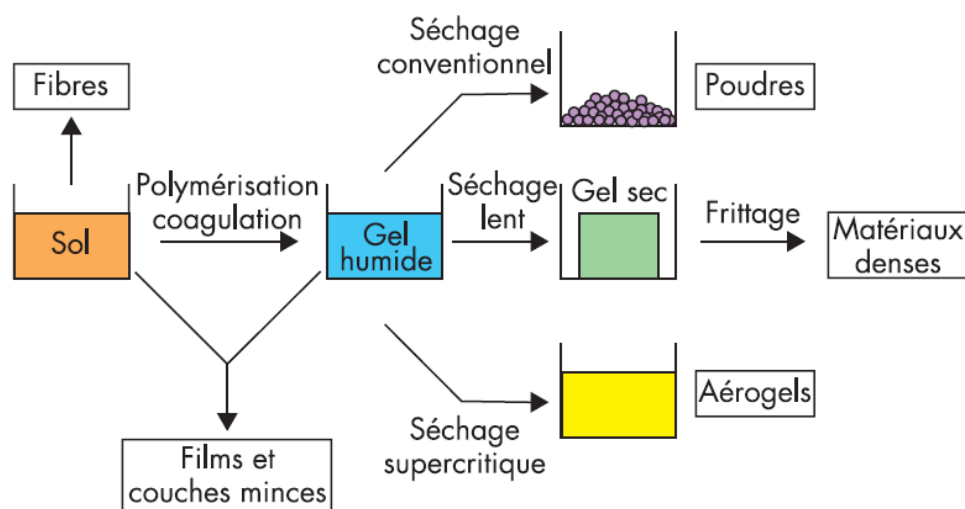


Figure I-9: La transition sol - gel et ses produits en fonction du mode de séchage

III .1 .2 . Synthèse par voie micro-onde

a . Effet des micro-ondes

Stuerga et Guillard ont étudié les interactions fondamentales entre les ondes et la matière et l'effet du chauffage par micro-ondes [121]. Ils ont conclu que l'effet principal des micro-ondes sur des composés ayant un facteur de dissipation élevé est un effet thermique. Il se passe une conversion directe de l'énergie électromagnétique absorbée en énergie thermique, influençant ainsi la vitesse de la réaction et la distribution des produits.

b . Pourquoi les micro-ondes en synthèse d'oxydes ?

Rui Ran et al. [122] suggèrent une nouvelle approche de synthèse d'oxydes ternaires par voie micro-ondes. Elle présente a priori de nombreux avantages, tels que : (i) commodité, (ii) rapidité, (iii) efficacité énergétique, (iv) chauffage uniforme, (v) obtention de matériaux de grandes surfaces spécifiques, à granulométrie fines, homogènes et purs. A titre d'exemple, H. Yan et al. [123], ont rapporté qu'une synthèse par voie micro-ondes permettait de former des particules plus petites que celles synthétisés par voie conventionnelle (préciser le système, trop vague). Ces fines grains d'oxydes mixtes contribuent à une meilleure mobilité d'oxygène pendant le processus d'oxydation catalytique des COVs. Les travaux de Qingjun et al. [124] montrent également que la synthèse par voie micro-ondes de $WO_3 \cdot nH_2O$, donnent des particules nanométriques (12nm) bien cristallisées en un temps très court.

David, Baghurst et Mingos, réalisent la synthèse d'oxydes ternaires dans un four à micro-onde disponible commercialement et opérant à la fréquence de 2450 MHz et à une puissance entre 50 et 500 Watt. Ce four permet la synthèse de mélanges ternaires d'oxydes avec de bons rendements et dans un temps plus court que pour les méthodes de synthèse conventionnelles [124].

Leur étude a montré que les oxydes CaO , TiO_2 , CeO_2 , SnO , Al_2O_3 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et La_2O_3 n'absorbent pas fortement les micro-ondes, il par comparaison avec les oxydes ZnO , V_2O_5 , CuO , MnO_2 , PbO_2 et WO_3 qui le font. Pour ces derniers leur forte absorption du rayonnement est convertie en un effet thermique. Par exemple un mélange de 5-10g de ZnO et MnO_2 , sous irradiation par micro-ondes, à une puissance de 500 Watt atteint une température de 800°C et forme une solution solide en une minute [124]. En effet, d'après Q.Jin [125] l'énergie des micro-ondes absorbées par les matériaux diélectriques est transformée directement en énergie

thermique. L'intensité du chauffage est d'environ 85% plus efficace que pour les méthodes conventionnelles.

Il est également possible de générer des oxydes mixtes par micro-ondes [126] en combinant deux oxydes : l'un peu absorbant et l'autre fort absorbant d'irradiations micro-ondes avec de bons rendements. Sur ces bases la synthèse de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$ par voie micro-ondes semble envisageable. La présence de phases oxydées du manganèse, devrait assurer un chauffage rapide et uniforme, vu sa propriété de bon récepteur de micro-ondes [124] permettant ainsi l'obtention de fines particules bien cristallisées. Il est à noter les résultats du travail de A. Kaddouri [127] de la synthèse par voie micro-ondes de pérovskites à base de manganèse qui présentent des propriétés catalytiques meilleures que celles relatives aux pérovskites préparées par voie conventionnelle.

c . Synthèse

B.M. Reddy et al. [128] ont montré que la synthèse d'oxyde binaire $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ par voie micro-ondes à partir de précurseurs nitrates dissouts dans l'eau déionisée, en présence d'urée est possible. Le traitement se fait, pendant 40 minutes, dans un four à micro-ondes muni d'une ouverture laissant les gaz produits s'échapper, à pression atmosphérique. Les résultats de la diffraction des rayons X révèlent que cet oxyde binaire forme une solution solide cubique de type fluorine de formule $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Ceci est dû à l'incorporation du cation Zr^{4+} dans la maille cubique de type fluorine de CeO_2 . Pour confirmer la présence de cette phase, B.M. Reddy et al. ont procédé à la calcination de l'échantillon à deux températures. Ils remarquent, ainsi, une meilleure cristallisation de la phase $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ sans formation de phases tétragonale ni cubique de ZrO_2 . Par contre, les mêmes auteurs [128] montrent que l'oxyde $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ obtenu par voie conventionnelle se ségrègue lors de la calcination de l'échantillon à

plus haute température. Sachant que ceci entraîne une diminution de l'activité et la stabilité du catalyseur, on conclut donc que le traitement par micro-ondes pour synthétiser des solutions solides est largement meilleur.

III .2 . Catalyseurs monolithiques

Types et méthodes de préparation de la couche d'enduction

Étant donné que les céramiques en forme de nids d'abeille présentent une surface spécifique faible (typiquement comprise entre 0,5 et 0,7 m².g⁻¹), la partie catalytiquement active est présente sur les parois des monolithes, dans une couche présentant une grande surface spécifique, appelée enduit, couche d'enduction ou support secondaire (pour ne pas le confondre avec le support primaire constitué par le monolithe). La méthode de choix pour déposer ce support secondaire est l'enduction (appelée aussi "washcoating" ou "dip-coating"). C'est de loin la méthode la plus utilisée pour les monolithes métalliques et en céramique [129-131]. En ce qui concerne le choix des matériaux d'enduction, l'alumine γ est la plus couramment utilisée, car elle offre l'avantage de conserver une surface spécifique élevée sur des intervalles de températures élevées (600-1000°C). L'enduction consiste donc à déposer une couche d'alumine de grande surface spécifique sur la surface des supports monolithiques. Les canaux sont remplis d'une solution visqueuse (appelée sol) du support secondaire qui est stabilisée par addition, par exemple, d'oxyde de lanthane ou de silice. L'agent stabilisant empêche la transformation de l'alumine- γ en alumine- α , évitant ainsi le frittage provoquant une diminution considérable de la surface spécifique. L'oxyde de lanthane, la silice ou la zircone doivent être répartis uniformément sur la surface de l'alumine [132]. Peu de références dans la littérature ouverte portent sur la préparation et l'étude des propriétés de la couche d'enduction.

La formation d'une grande force de cohésion entre le support et la phase active est un paramètre clef.

III .2 .1 . Méthode du gel en suspension

Les précurseurs utilisés sont le tri-sec-butoxide d'aluminium ou la pseudo-boehmite (AlOOH) en présence d'urée [133]. La poudre obtenue après calcination du gel est mise en suspension puis elle est déposée sur le monolithe. La stabilité de la suspension dépend de la viscosité apparente, de la distribution des particules et de la valeur du pH [134]. Le Tableau I-12 présente les surfaces spécifiques des différents types d'alumine calcinées à 600 et 800 °C avant déposition [102].

Type de la poudre	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	
	Calcination (600°C, 2h)	Calcination (800°C, 16 h)
γ-Al ₂ O ₃ commerciale	82	65
Al(OH) ₃	186	125
γ-AlOOH	173	120
Sol Al(NO ₃) ₃	267	131

Tableau I-12: Surfaces spécifiques des différents types d'alumine

III .2 .2 . Méthode sol- gel

La méthode sol-gel est un procédé homogène de transformation continue d'une solution dans un hydrogel (précurseur solide hydraté). L'enduction par voie sol gel donne de grandes surfaces spécifiques, ce qui permet l'incorporation d'autres composés, tels que des stabilisateurs et des promoteurs. Après séchage et calcination, une couche d'alumine se forme in situ.

Une série des problèmes peut apparaître après l'enduction : (i) charge finale faible, (ii) fracture des couches d'alumine déposées sur le monolithe avec perte de masse (les composés organiques s'évaporent au cours de la calcination).

Une bonne enduction se caractérise par une surface spécifique élevée qui permettra une meilleure dispersion de la phase active, une bonne adhérence ainsi

qu'une grande stabilité thermique. Cette dernière peut être augmentée par ajout d'oxyde de lanthane ou de cérium pour éviter la transition de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Selon la littérature, la viscosité augmente avec la quantité d'aluminium ajouté en maintenant la température et le temps de réaction constants. La couche d'alumine est plus importante quand la concentration en aluminium dans le sol est plus grande ce qui engendre un chargement important mais de mauvaise qualité à cause de la baisse de la porosité.

III .2 .3 . Dépôt de la phase active

Il existe plusieurs techniques pour le dépôt de la phase active sur le support monolithique enduit. Les éléments actifs peuvent être incorporés dans la couche pendant l'enduction, ou même après l'enduction par des méthodes d'imprégnation, d'adsorption ou d'échange ionique, par précipitation, déposition-précipitation ou bien par la méthode sol-gel. la déposition-précipitation [135] utilise l'urée comme agent de précipitation [136]. Les phénomènes se produisant pendant l'imprégnation des structures monolithiques ne diffèrent pas fondamentalement de ceux qui se produisent durant l'enduction du support. Quand un monolithe enduit est en contact avec un liquide, ce dernier pénètre dans les pores de l'alumine gamma, poussant tous les gaz dehors. Le liquide d'imprégnation est non seulement présent dans les pores de l'alumine, mais également dans les pores du support en céramique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] directive n° 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- [2] décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.
- [3] R.G. Derwent et al., Atmospheric Environment 32 (1998) 2429.
- [4] Michael E. Jenkin et al., Atmospheric Environment 33 (1999) 1275-1293.
- [5] J. D. Fuentes et al., Atmospheric Environment, 35 (2001) 189.
- [6] Roger Atkinson et al., Atmospheric Environment (2000) 2205.
- [7] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/>.
- [8] Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (Citepa). Disponible sur : <http://www.citepa.org/pollution/sources.htm>.
- [9] CITEPA / format SECTEN - avril 2011, site internet : <http://www.citepa.org/>.
- [10] P. L. Cloirec, Les COV dans l'environnement, école des mines de Nantes, Tec & Doc Lavoisier, Paris (1998).
- [11] U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System , Summary on n-Butanol (71-36-3). Disponible sur: <http://www.epa.gov/iris/>.
- [12] G.D. Clayton, F.E. Clayton (Eds.), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F: Toxicology, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, NY (1993–1994) 2639–2640.
- [13] M. J. Molina, Pure and Appl. Chem, 68 (1996) 1749.
- [14] R. Atkinson, Atmospheric Environment, 34 (2000) 2063.

- [15] Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement. Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr>.
- [16] L. Tubiana, Environnement et développement durable: l'enjeu pour la France: rapport au Premier ministre, La Documentation française (2000) 169.
- [17] France Diplomatie "Bilan de la Conférence de Cancún sur le climat (du 29/10/2010 au 10/10/2010)". Disponible sur: <http://www.diplomatie.gouv.fr>.
- [18] Citepa "Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique". Disponible sur: <http://www.citepa.org>.
- [19] Taha BALAFREJ (Directeur, point focal UNFCCC), Présentation du Maroc (Séminaire des experts gouvernementaux), Bonn, 16 mai 2005.
- [20] Gouvernement du Royaume du Maroc, "Le Maroc fier du choix porté sur Rabat pour la célébration de la Journée de la terre". Disponible sur: www.maroc.ma.
- [21] G. Harbison, *Converting Magazine*, (Mars 2000) 76.
- [22] A. Sobremat, Thèse, Nantes, 1999.
- [23] P. Farrington, *Filtration & Separation*, (mai 1997) 324.
- [24] M. Popescu et al., *J. carré – Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels*, Tec & Doc, Lavoisier, (1998).
- [25] J. C. Williams, *P. E. Lead* (1997) 44.
- [26] M. J. Brun, *juillet-septembre* (1989) 298.
- [27] *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (1997) 387.
- [28] J. P. Ramon, *Info Chimie Magazine*, 132 (1998) 403.
- [29] H. C. W. M. Buys et al., *T. A.H.A, Chicago* (1990) 83.
- [30] F. I. Khan et al., *Journal of Loss Prevention in the Processes Industries*, 14 (2000) 537.

- [31] A. Fritsch et al., *Industries et techniques*, 72 (1999) 807.
- [32] Eisenman, *Techniques écologiques – Purification de l’air*.
- [33] R. Schneider et al., *Catal. Today*, 47 (1999) 429.
- [34] B. S. Choi, J. Yi, *Chem. Eng. and Processing*, 76 (2000) 103.
- [35] G. Drouin et al., *Chem. Eng. World XXXII* (1997) 7.
- [36] P. L. Cloirec, “Les composés organiques volatils (COV)“, *Technique de l’ingénieur* (2004) 1835.
- [37] C. H. Bartholomew, *Chem. Eng*, 91 (1984) 96.
- [38] R.K. Sharma et al., *Chem. Res.*, 34 (1995) 4310.
- [39] S.Vignerot et al., *Catal. Today*, 27 (1996) 229.
- [40] I.M. Freidel et al., *Catal Today*, 17 (1993) 349.
- [41] J. Hermia et al., *Catal Today*, 17 (1993) 349.
- [42] H. Sinjob et al., *Appl. Catal.*, 49(1989)195.
- [43] F.H. Ribeiro et al., *J. Catal.*, 146 (1994) 537.
- [44] R. Burch et al., *Catal. Today*, 27(1996) 243.
- [45] P.O. Larsson et al., *Catal. Today*, 35 (1997) 137.
- [46] P. Papaefthimiou et al., *Appl. Catal. B*, 13 (1997) 175.
- [47] P. Dégé et al., *C.R. Acad. Sci, Série Ilic, Chimie/Chemistry* 4(2001) 41.
- [48] K. Narui et al., *Appl. Catal. A*, 179 (1999) 165.
- [49] M. Zhong et al., *Appl. Catal.*, 13 (1997) 123.
- [50] P. Papaefthimiou et al., *Appl. Catal. B*, 15 (1998) 75.
- [51] P. Papaefthimiou et al., *Catal. Today*, 54 (1999) 81.
- [52] S. Irusta et al., *Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4557.
- [53] A.A. Barresi et al., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70 (1992) 286.

- [54] S.F. Tahir et al., *Chemosphere*, 28(9) (1999) 2109.
- [55] N. Burgos et al., *Appl. Catal. B*, 955 (2001) 1.
- [56] K-I. Fujimoto et al., *J. Catal.*, 179 (1998) 431.
- [57] Y.-F. Yu Yao, *J. Catal.*, 87 (1984) 152.
- [58] M. Aryafar et al., *Catal. Lett.*, 48 (1997) 173.
- [59] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [60] S.C. Kim, *J. Hazardous Mater.* B91 (2002) 285.
- [61] N. Watanabe et al., *Appl. Catal. B* 8 (1996) 405.
- [62] Y.M. Kang et al., *Appl. Catal. A : Gen.* 114 (1994) 35.
- [63] R.S. Drago et al., *Appl. Catal. B : Environ.* 6 (1995) 155.
- [64] S.D. Yim et al., *Catal. Today* 75 (2002) 269.
- [65] P.-O. Larsson et al., *J. Catal.* 163 (1996) 279.
- [66] C. Hettige et al., *Chemosphere* 43 (2001) 1079.
- [67] Y. Liu et al., *Appl. Catal B : Environ.* 29 (2001) 61.
- [68] H. Baldi et al., *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 43.
- [69] K.M. Panda et al., *Appl. Catal. A*, 182 (1999) 249.
- [70] C. Lahousse et al., *J. Catal.*, 178 (1998) 24.
- [71] N. Watanabe et al., *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 405.
- [72] O.E. Lebedeva et al., *Appl. Catal. B*, 26 (2000) L1-L3.
- [73] S. Scire et al., *Catalysis Communication*, 2 (2001) 229.
- [74] S.C. Kim, *Journal of Hazardous Materials*, 2814 (2002) 1.
- [75] P.G. Harrison et al., *J. Catal.*, 186 (1999) 147.
- [76] G. Busca et al., *Catal. Today*, 33 (1997) 239.
- [77] E. Finocchio et al., *Catal. Today*, 59 (2000) 261.
- [78] C. Hettige et al., *Chemosphere*, 43 (2001) 1079.

- [79] S. Krishnamoorthy et al., *J. Catal.*, 193 (2000) 264.
- [80] R. Weber et al., *Appl. Catal. B*, 20 (1996) 249.
- [81] S. Krishnamoorthy et al., *Catal. Today*, 40 (1998) 39.
- [82] L. Cao et al., *J. Catal.*, 194 (2000) 61.
- [83] J.M. Bart et al., J.C. Summers (Editors), *Catalytic control of air Pollution*, ACS Symposium. Ser. 495, ACS, Washington, (1992) 42.
- [84] E. Finocchio et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 175.
- [85] H.G. Lintz et al., *Catal. Today*, 29 (1996) 457.
- [86] M. Baldi et al., *Appl. Catal. B*, 17 (1998) L175.
- [87] J.G. McCarthy et al., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.*, 42 (1997) 158.
- [88] G. Picasso et al., *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 119-130.
- [89] Ting Rao et al., *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1743-1747.
- [90] Enrique Fernandez Lopez et al., *Appl. Catal. B :Environ.* 29 (2001) 251-261.
- [91] S. Limin et al., *Journal of Rare Earths*, 26 (6) (2008) 836.
- [92] X. Tang et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 62 (3-4) (2006) 265.
- [93] C. H. Sayari A et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 32(3) (2001) 195.
- [94] S. Imamura et al., *Appl. Catal. A: General*, 146 (1996) 279-288.
- [95] M. Valentini et al., *Catalysis Today*, 69 (1-4) (2001) 307-314.
- [96] H. Kikuchi, T. Onuma, M. Kamijo, Patent N°: 2001232212, 2001.
- [97] A. Abe, K. Yoshida, Patent N°: 04027441, 1992.
- [98] T. Tao et al., Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, 2004, SP-1860 (Diesel Exhaust Emission Control), 367-375.
- [99] J. Lojewska et al., *Catalysis Today*, 101 (2) (2005) 81-91.
- [100] K. S. Yang et al., *Catalysis Today*, 97 (2-3) (2004) 159-165.

- [101] M. Campanati et al., *Catalysis Today*, 77 (4) (2003) 299-314.
- [102] C. Agrafiotis et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (4) (2002) 423-434.
- [103] J. W. Geus et al., *Catalysis Today*, 47 (1-4) (1999) 169-180.
- [104] J. W. Geus et al., *Catalysis Today*, 47 (1-4) (1999) 169-180.
- [105] A. V. Boix et al., *Applied Catalysis, B: Environmental*, 46 (1) (2003) 121-132.
- [106] A. Musialik-Piotrowska et al., *Environment Protection Engineering*, 25 (3) (1999) 105-114.
- [107] A. S. Bodke et al., *Journal of Catalysis*, 179 (1) (1998) 138-149.
- [108] P. O. Thevenin et al., *Appl. Catal. A: General*, 212 (1-2) (2001) 189-197.
- [109] J. L. Williams, *Catalysis Today*, 69 (1-4) (2001) 3-9.
- [110] C. T. Goralski, Jr., T. B. Chanko, *Society of Automotive Engineers*, [Special Publication] SP, 2001, SP-1573 (Advanced Catalytic Converters and Substrates for Gasoline Emission Systems), 59-75.
- [111] A. N. Shigapov et al., *Applied Catalysis, A: General*, 182 (1) (1999) 137-146.
- [112] J. L. Williams, *Catalysis Today*, 69 (1-4) (2001) 3-9.
- [113] I. M. Lachman et al., *Catalysis Today*, 14 (2) (1992) 317-329.
- [114] M. Benjaram et al., *Journal of Molecular Catal. A: Chem.* 319 (2010) 52-57.
- [115] D. C. Bradley et al., *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- [116] A. Pierre, *Introduction aux procédès Sol-gel*, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [117] L. Klein, *Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, P. Ridges, NJ, Part II (1988).
- [118] Pierre, A.C., *Introduction Aux Procédés Sol-Gel*,. Editions Septima, Paris 1992.

- [119] C. J. Brinker, and G.w. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing, Academic press, New York Academic press, New York, 1990.
- [120] L. C. KLEIN, “Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes“, Noyes Publications (1988).
- [121] D.A.C. Stuerge, P. Guillard, J. Microwave Power Electromagn. Energy, 31 (1996) 87-100.
- [122] Rui Ran et al., Catalysis Today 126 (2007) 394-399.
- [123] H. Yan et al., J. Power Sources 68 (1997) 530-532.
- [124] Qingjun Sun et al., Materials Letters 62 (2008) 2992-2994.
- [125] Q. Jin, Microwave Chemistry, China Science Press, Beijing, 1999.
- [126] R. David et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988.
- [127] A. Kaddouri et al., Catalysis Communications 7 (2006) 109-113.
- [128] B.M. Reddy et al., J.C. Volta, Langmuir 19 (2003) 3025-3030.
- [129] T. R. Boger et al., Patent N°: 2004004031, 2004.
- [130] D. Liu et al., Patent N°: 1365854, 2002.
- [131] X. Xu et al., Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 91 (Preparation of Catalysts VI), 1069-78.
- [132] M. Shen et al., 22 (4) (2004) 527-531.
- [133] Z. Yang et al., Appl. Catal. B: Environ. 29 (3) (2001) 185-194.
- [134] M. Valentini et al., Catalysis Today, 69 (1-4) (2001) 307-314.
- [135] T. A. Nijhuis et al., Chemical Engineering Science, 56 (3) (2001) 823-829.
- [136] T. Vergunst et al., Applied Catalysis A: General, 213 (2) (2001) 179-187.

**Chapitre II : Techniques de caractérisation et d'évaluation
catalytique**

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	77
I. TÉCHNIQUES DE CARACTÉRISATION	77
I.1 . Analyses chimiques élémentaires	77
I.2 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG)	77
I.3 . Diffraction de Rayons X (DRX).....	79
I.4 . Physisorption d'azote (BET-BJH)	82
I.5 . Spectroscopie Raman	86
I.6 . Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	88
I.7 . Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	89
I.8 . Désorption de l'ammoniac en Température Programmée (DTP-NH ₃).....	92
I.9 . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	93
I.10 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	95
I.11 . Mesure de viscosité dynamique.....	97
II . TEST CATALYTIQUE D'OXYDATION DU 1-BUTANOL.....	99
II .1 . Préparation du mélange 1-butanol + air	99
II .2 . Réaction catalytique	102
II .3 . Analyse des gaz.....	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	110

INTRODUCTION

Nous présenterons dans ce chapitre l'ensemble des techniques physico-chimiques que nous avons mis en œuvre pour caractériser les catalyseurs et expliquer leurs propriétés catalytiques, ainsi que le test catalytique d'oxydation du 1-butanol mis au point au cours de cette thèse.

I. TÉCHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I.1 . Analyses chimiques élémentaires

Les analyses chimiques élémentaires permettent de déterminer la quantité de chaque élément présent dans le solide. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique.

Ces analyses ont été effectuées sur les catalyseurs calcinés à 500°C. Elles ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Vernaison. Les solides ont été digérés par micro-onde, puis les éléments ont été dosés par Plasma à Couplage Inductif couplé à la Spectroscopie d'Absorption et d'Emission (PCI-SAE).

I.2 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

Sous l'effet de la température, un solide est susceptible de subir un changement d'état physicochimique. Ces réactions s'accompagnent le plus souvent d'un dégagement (cas des réactions exothermiques) ou d'une absorption (réaction endothermique) de chaleur et parfois d'une perte de masse. L'analyse thermique différentielle permet de mesurer les différences de chaleur et est utilisée pour déterminer l'enthalpie d'une réaction, suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces et mettre en évidence les phénomènes de cristallisation au cours d'une calcination. L'analyse thermique gravimétrique permet quant à elle le suivi de

la perte de masse et la formulation d'hypothèses sur le ou les produits formés après le traitement.

Ces deux mesures s'effectuent simultanément sur un appareil TA INSTRUMENTS (SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA) de la température ambiante à 900°C (rampe de 5°C.min⁻¹) sous un flux d'air de 100 mL.min⁻¹. Deux creusets en alumine sont placés symétriquement sur le support d'une balance placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon à analyser (la masse prélevée est de l'ordre de 20 à 40 mg) alors que l'autre creuset est vide (creuset de référence). Un système de thermocouples permet de contrôler et de mesurer la température de l'échantillon. Les différences mesurées entre l'échantillon et la référence permettent de réaliser les analyses thermiques différentielle (différence de température) et gravimétrique (perte ou prise de masse par le solide analysé). Le logiciel "UNIVERSAL ANALYSIS " permet de traiter les résultats obtenus.

Couplage ATD / ATG avec Spectrométrie de masse

La thermogravimétrie fournit une indication précise de la perte de masse mais reste sans réponse sur la nature des espèces partantes. Le couplage de l'ATD / ATG avec la spectrométrie de masse permet par lecture des spectres de fragmentation de corréler les pertes de masses avec le départ d'espèces gazeuses bien déterminées. Cette technique a été utilisée au cours de l'analyse de décomposition de nos produits préparés sous micro-onde en connectant en sortie de l'appareillage un spectromètre Omnistar quadripolaire de masse à impact électronique (marque Balzers). Dans ce cas, les mesures ont été réalisées sous un flux de (80%He + 20%O₂) de 100 mL.min⁻¹. Ce choix permet d'éviter certaines interférences données par la fragmentation du diazote.

I.3 . Diffraction de Rayons X (DRX)

Un produit présentant la même composition chimique, peut exister sous différentes phases cristallographiques, chaque phase pouvant posséder des caractéristiques et des propriétés catalytiques distinctes.

La DRX permet la détermination de la nature des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de familles de plans hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg [1]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Éq. II-1})$$

Avec d_{hkl} : distance interréticulaire (Å)

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté (°)

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å)

n : ordre de diffraction de Bragg (nombre entier)

Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel "EVA Plus" et l'identification des phases cristallisées est obtenue par comparaison avec des références répertoriées dans la base de données "PDF-4-2010" établie par le "ICDD" (International Center for Diffraction Data).

En plus de l'identification des phases cristallines, cette technique permet le calcul des paramètres de maille et éventuellement du pourcentage massique des différentes phases en présence. La sensibilité de cette technique est environ de 1% en masse. Cette limite peut varier selon le composé analysé et la taille des cristallites.

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante, pour les poudres, sur un diffractomètre BRUKER D8, pour les monolithes, sur un diffractomètre BRUKER 5005, alors que la DRX à haute température a été réalisée sur un

diffractomètre BRUKER D8 muni d'une chambre de température HTK1200N et d'un détecteur de type VANTEC. Ces diffractomètres sont équipés d'une anticathode en cuivre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Le porte-échantillon pour les poudres est un support en pyrex légèrement creusé, alors que pour les monolithes on est utilise un porte échantillon spécial développé au laboratoire (Figure II-1). Les données ont été collectées dans un domaine angulaire (en 2θ) allant de 10° à 80° avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration de 2 secondes (BRUKER D8), un domaine angulaire de 2θ compris entre 5 et 80° avec un pas de mesure de $0,06^\circ$ et un temps d'intégration de 2 secondes (BRUKER 5005), et un intervalle d'angle (2θ) variait de 10 à 60° , le pas de mesure: $0,02^\circ$, temps d'intégration: 2 secondes (BRUKER D8 à haute température).

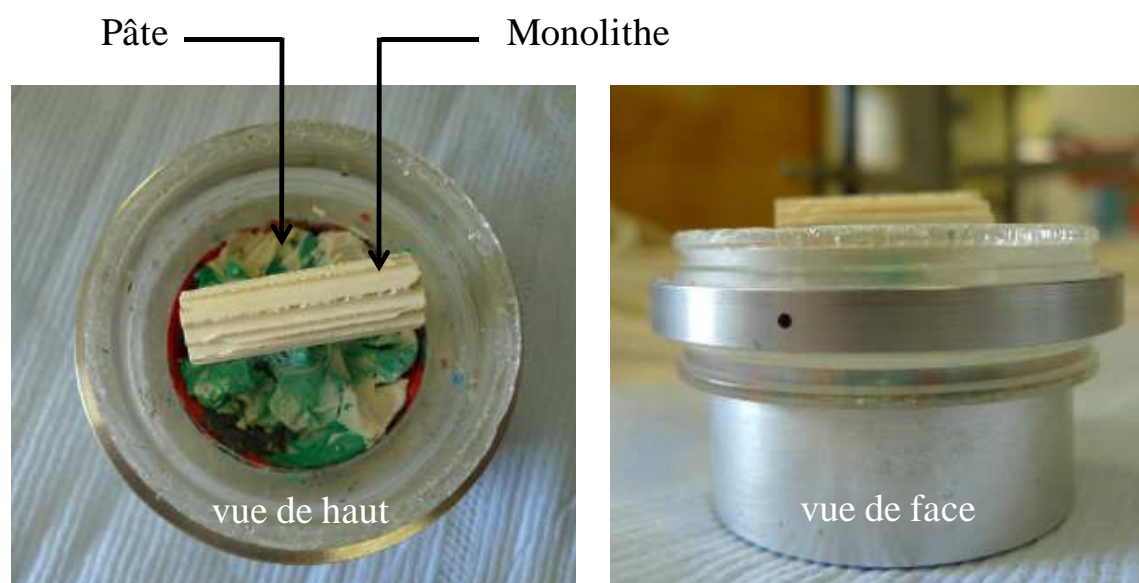


Figure II-1: Porte-échantillon utilisé pour les monolithes (DRX)

Calcul de la taille des cristallites

En catalyse hétérogène, il est important de connaître la taille des cristallites qui est souvent reliée à l'aire spécifique du catalyseur et qui in fine permet de déterminer l'efficacité du catalyseur. La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction lorsque leur taille diminue. Plus les raies sont

larges, plus les particules sont petites. L'élargissement dû à la taille des cristallites est donné par la formule de Scherrer mais cette formule ne constitue qu'une analyse simplifiée de l'élargissement des raies de diffraction. En réalité, plusieurs paramètres contribuent à l'élargissement des pics de diffraction : les imperfections du réseau cristallin des particules (défauts, ...), la présence de microcontrainte et la résolution de l'instrument.

En pratique, la résolution de l'instrument est facilement prise en compte par l'analyse d'un étalon de LaB₆, parfaitement cristallisé.

Pour une distribution isotrope et lorentzienne des effets de taille et gaussienne des effets de microdéformation, après correction de la fonction de résolution instrumentale (LaB₆), le diagramme de Halder-Wagner-Langford (HWL) permet de calculer la taille des cristallites et l'effet de la micro-contrainte:

$$(\beta^*/d^*)^2 = 1/D(\beta^*/d^{*2}) + (\varepsilon/2)^2 \quad (\text{Éq. II-2})$$

$$\text{Avec } \beta^* = \beta \cos \theta / \lambda \text{ et } d^* = 2 \sin \theta / \lambda \quad (\text{Éq. II-3})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic, d , la distance réticulaire, D , la taille des cristallites et ε , la microdéformation associée aux microcontraintes. L'ordonnée à l'origine d'un tracé de $(\beta^*/d^*)^2$ en fonction de (β^*/d^{*2}) donne la valeur moyenne de ε (l'effet de la micro-contrainte) alors que l'inverse de la pente fournit la valeur moyenne de la taille des cristallites. L'option *FIT* du logiciel *Winplotr* permet d'extraire les largeurs à mi-hauteur des pics par ajustement de profil mathématique aux points expérimentaux. Cette option permet notamment une analyse en cas de superposition de pics [2, 3].

Pour les solides traités par micro-onde, on a calculé la taille des cristallites à partir de la formule de Sherrer : $D (\text{Å}) = K \lambda / \beta \cos \theta$ (Éq. II-4)

K : la constante de Sherrer, $K = 0,9$.

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å)

θ : angle d'incidence de Bragg (en radian)

β : largeur à mi-hauteur corrigée (en radian)

D : taille des cristallites (Å)

I.4 . Physisorption d'azote (BET-BJH)

Les solides présentent à leur surface des pores de tailles variables, qui augmentent la surface de contact du solide avec l'extérieur (surface active). La valeur de l'aire spécifique étant directement liée au nombre de pores à la surface du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est généralement recherchée.

Généralement, pour caractériser la texture d'un solide, on se réfère aux grandeurs suivantes [4, 5].

- La distribution des tailles des particules.
- La forme et la taille des agglomérats de particules.
- La surface spécifique (la surface accessible par unité de masse).
- Le volume poreux spécifique (l'espace vide accessible par unité de masse).
- La forme des pores (cylindriques, sphériques, en fentes et en formes de bouteilles).

La distribution de la taille des pores est classée en trois catégories suivant leur dimension [6]: Les macropores sont ceux ayant une taille supérieure à 50 nm, les mésopores ont une taille comprise entre 2 et 50 nm et les micropores ont une ouverture inférieure à 2 nm.

La détermination de la surface spécifique est basée sur l'hypothèse de B.E.T (Brunauer.Emmet.Teller) [7].

L'hypothèse de B.E.T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur l'autre pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées (Figure II-2). B.E.T [7] propose une équation pour déterminer l'aire spécifique, sous la forme :

$$P/V (P_0 - P) = 1/V_m C + (C - 1)/V_m C \cdot P/P_0 \quad (\text{Éq. II-5})$$

avec : **V** : volume chimisorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). **V_m** : volume de la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

P : pression d'équilibre. **P₀** : pression de vapeur saturante.

C : constante BET caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat-adsorbant.

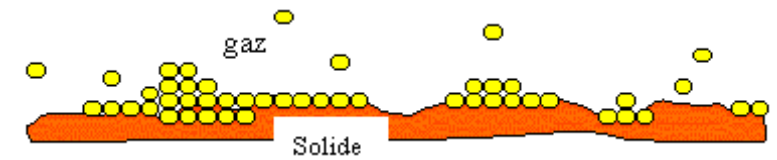


Figure II-2: Hypothèse des multicouches

Ce modèle n'est strictement applicable que dans le cas des soldes méso- et macroporeux, mais il est également étendu par défaut aux solides microporeux faute de modèle satisfaisant. Le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

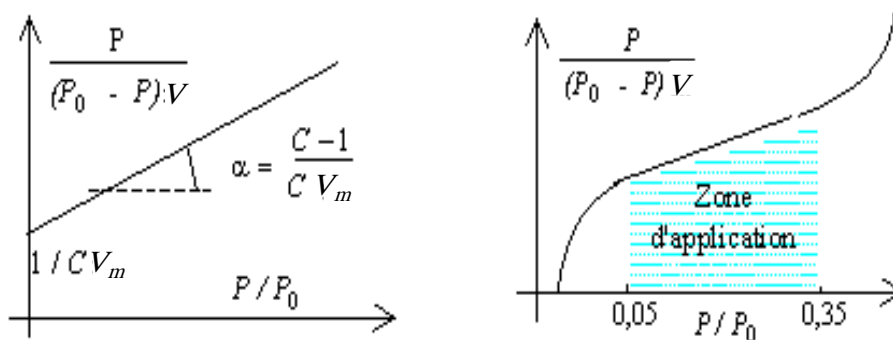


Figure II-3: Isotherme de B.E.T

La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche **V_m** et la constante **C**. On peut obtenir la surface spécifique **S_{BET}** en multipliant le nombre de la représentation graphique de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0

conduit à une droite molécule adsorbées par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat.

La surface spécifique des supports et des catalyseurs est mesurée par la technique BET Multipoint, sur un appareil Micromeretics ASAP 2010. Cette technique consiste dans un premier temps à introduire une masse connue de solide, de l'ordre de 200 à 250 mg, dans une cellule spécifique puis à chauffer cette cellule d'analyse à 150°C pendant 3 h sous vide. Ce prétraitement déshydratant réalisé, un flux de He/N₂ (70/30 % vol) est envoyé dans la cellule qui est alors plongée dans un bain d'azote liquide à -196°C afin de permettre l'adsorption de diazote sur le matériau. Cette quantité d'azote adsorbé engendre une modification de la composition du mélange gazeux qui est analysée par un catharomètre et cette variation se traduit par un pic d'adsorption. Le bain d'azote est alors retiré et l'augmentation de la température provoque un pic de désorption d'azote. Ce cycle d'adsorption/désorption est réalisé à 5 ou 6 reprises et va permettre, en considérant les hypothèses associées à la méthode BET, de déterminer la surface spécifique du matériau (m².g⁻¹), laquelle est calculée automatiquement par le logiciel ASAP 2010 associé à l'appareil.

En admettant que pour $P/P_0 = 0,98$, le volume d'azote adsorbé assure le remplissage total par capillarité des pores des catalyseurs supposés cylindriques et connaissant le volume d'azote adsorbé et sa masse volumique on peut alors accéder au volume poreux du catalyseur. Le diamètre moyen est calculé à partir de la formule : $r=2V/A$, où V le volume poreux total et A l'aire spécifique du solide en question.

Distribution poreuse et isothermes d'adsorption

Dans le cas des isothermes d'adsorption de N₂, la présence de mésopores se traduit par des isothermes de type IV (caractérisés par un palier de saturation). Il est alors fréquent d'observer une boucle d'hystérésis entre la courbe d'adsorption et de

désorption. Différents types de boucles sont observables (Figure II-4) pour des isothermes de type II et IV. Ces profils correspondent aux situations suivantes :

- H_1 : adsorbants à distribution de mésopores étroite avec une isotherme de type IV
- H_2 : solides avec des pores en intercommunication avec une isotherme de type IV
- H_3 : adsorbant formant des agrégats avec une isotherme de type II
- H_4 : adsorbants microporeux présentant une condensation capillaire avec une isotherme de type II

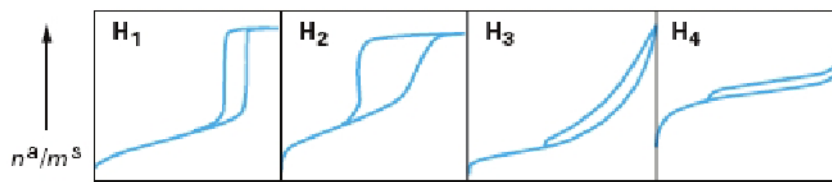


Figure II-4: Classification IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées[8]

La méthode d'évaluation de la taille des mésopores dans le cas des courbes H_1 et H_2 la plus utilisée est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [9]. Celle-ci repose sur les hypothèses suivantes :

- l'équation de Kelvin (relation liant la pression de vapeur P en équilibre avec une surface liquide au rayon du pore) est applicable
- le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement les pores sont rigides et de forme cylindriques
- les mésopores sont le seul type de pores présent
- le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation
- l'adsorption dans le pore est modélisée par une adsorption de surface ouverte

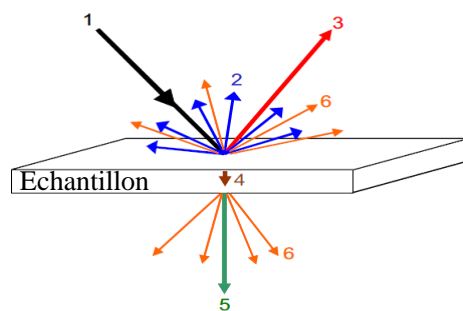
La mesure du volume désorbé en fonction de la pression est alors composée de la désorption continue de la couche remplissant les pores présentant un rayon supérieur à r_p et d'une désorption du cœur des pores présentant un rayon de r_p . Après évaluation de l'épaisseur de la couche adsorbée en utilisant un modèle adéquat

(Harkins et Jura), il est possible de remonter au rayon du mésopore r_p correspondant à un rapport P/P_0 donné.

I.5 . Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman nécessite l'utilisation d'une source monochromatique puissante pour exciter l'échantillon : le laser. Lorsqu'une lumière est envoyée sur un composé, plusieurs phénomènes peuvent intervenir (Figure II-5) :

- l'absorption de la lumière par l'échantillon.
- la transmission : le rayonnement est transmis au travers de l'échantillon.
- la diffusion : le rayonnement est diffusé par l'échantillon dans toutes les directions de l'espace.
- la réflexion diffuse : la lumière est absorbée par l'échantillon puis est réémise à la surface de celui-ci. Les grains diffusent ainsi le rayonnement incident dans tout l'espace.
- la réflexion spéculaire : le faisceau de lumière est réfléchi par la surface avec le même angle que le faisceau incident. Les spectromètres modernes minimisent la contribution de la réflexion spéculaire, sa présence diminuant l'intensité des raies de diffusion.



- Faisceau incident (1)
- Réflexion diffuse (2)
- Réflexion spéculaire (3)
- Absorption (4)
- Transmission (5)
- Diffusion (6)

Figure II-5: Les différents types d'interactions rayonnement-matière

Lorsque le faisceau monochromatique éclaire l'échantillon, une grande partie (99,99 %) de la lumière est réfléchi, transmise et/ou absorbée. Seule une petite fraction des photons sera diffusée, dans toutes les directions de l'espace. La majorité

des photons diffusés possède la même énergie que les photons incidents : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement avec une perte ou un gain en énergie, l'écart de fréquence ν_a correspondant à une fréquence de vibration IR. Si la fréquence du photon diffusé ν_D est telle que $\nu_D = \nu_0 - \nu_a$ où ν_0 est la fréquence des photons incidents, on parlera de diffusion Raman Stokes. Au contraire, si $\nu_D = \nu_0 + \nu_a$, c'est une diffusion Raman anti-Stokes. Cette différence de fréquence ν ou de nombre d'onde $\bar{\nu}$ ($\nu = \bar{\nu}c$ avec c : vitesse de la lumière) est appelée déplacement Raman. La Figure II-6 schématise l'excitation du matériau par une source lumineuse d'énergie $hc\bar{\nu}_0$ (h : constante de Planck).

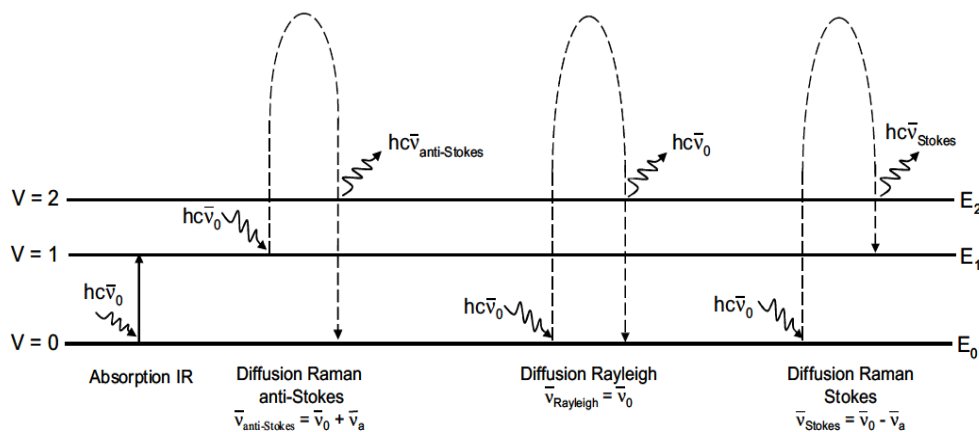


Figure II-6: Schéma énergétique de photons Raman diffusés

Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de préparation particulière de l'échantillon. En revanche, elle présente l'inconvénient de ne pas être immédiatement quantitative et d'être en général moins sensible que la spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, l'effet Raman étant d'intensité très faible par rapport à la fluorescence, il est complètement masqué lorsque l'échantillon fluoresce sous l'effet de l'excitation. Afin de résoudre le problème de la fluorescence de certains échantillons, l'excitation peut être faite dans l'UV au lieu du visible.

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées sur un microspectromètre LabRam Infinity (Jobin Yvon). Les spectres Raman ont été enregistrés dans la zone spectrale 200-1200 cm^{-1} . La source excitatrice est située à une longueur d'onde de 532 nm (laser solide Nd-YAG), d'une puissance de 100 mW. Le spectromètre est équipé d'un détecteur multicanal CCD refroidi à l'azote liquide. Le laser arrive sur l'échantillon sans utilisation des filtres pour ne pas diminuer la puissance du laser. L'appareil est calibré quotidiennement en utilisant la raie principale de Si à 521 cm^{-1} et sa résolution spectrale est d'environ 4 cm^{-1} . Le temps d'acquisition est d'environ 2 min à 4min.

I.6 . Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

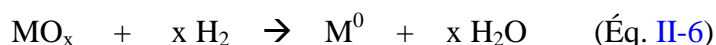
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) par transmission est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé subissent des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative, et peut être quantitative. Le domaine infrarouge moyen ($4000 \text{ cm}^{-1} > \bar{\nu} > 250 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine des états d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules, états qui dépendent de constantes moléculaires telles que : le moment dipolaire, la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de type NICOLET 460 muni d'un détecteur DTGS (Deuterated triglycine sulfate). Le domaine de nombres d'onde est situé entre 200 et 4000 (128 scans, résolution: 4 cm^{-1}).

Les spectres sont enregistrés en mode absorption en utilisant des pastilles de KBr, obtenues en broyant 0,1 mg du composé à analyser avec 100 mg de bromure de potassium en poudre. Le mélange subit ensuite une pression d'environ 6 tonnes/cm² dans un moule cylindrique de 13 mm de diamètre.

I.7 . Réduction en Température Programmée (RTP-H₂)

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



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

La RTP permet de suivre le comportement d'un échantillon solide sous atmosphère réductrice. Le principe de cette analyse consiste à balayer l'échantillon par un flux d'hydrogène dilué dans l'argon (5% H₂/Ar). Le suivi de la quantité d'hydrogène consommé en fonction de la température permet d'obtenir le tracé d'un profil RTP, et l'évaluation du taux de réduction de l'échantillon analysé.

Les analyses RTP ont été réalisées sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920 permettant également de réaliser des mesures d'Oxydation en Température Programmée (OTP), de Désorption en Température Programmée (DTP) et des mesures d'aire spécifique par la méthode BET en régime dynamique.

Le dispositif est composé d'un détecteur à conductivité thermique (qui permet de détecter et de quantifier la quantité d'hydrogène), d'un système d'injection de gaz constitué de débitmètres massiques et de plusieurs vannes trois voies et six voies (permettant de contrôler avec précision le débit et la circulation du flux gazeux), d'un four muni d'un thermocouple (pour réguler la montée en température de

l'échantillon), d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (pour protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction) et d'une station nulle (pour calibrer la consommation d'hydrogène) (Figure II-7).

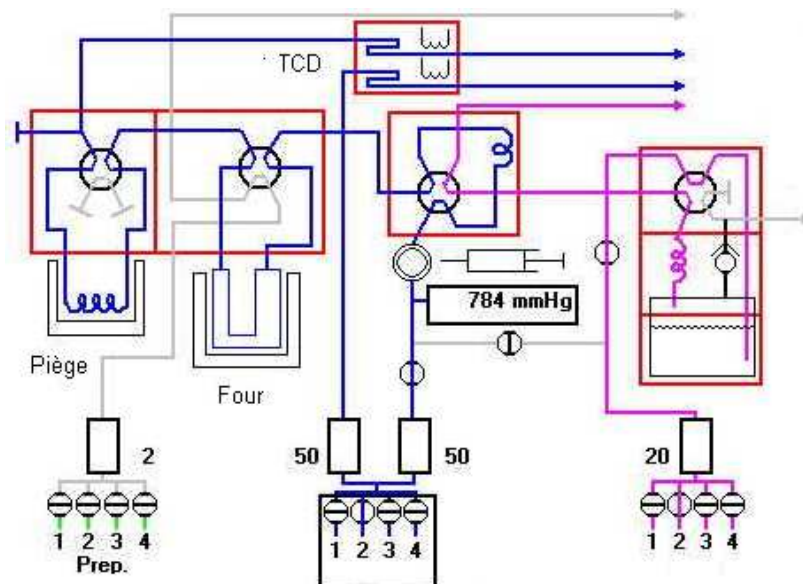


Figure II-7: Schéma du montage utilisé en RTP-H₂

L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme de U. La masse prélevée est d'environ 50 mg.

L'analyse se déroule en deux étapes distinctes :

1- réduction en température programmée

Cette étape correspond à l'analyse proprement dite de la réductibilité de notre solide. Un mélange gazeux constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon balaie l'échantillon avec un débit de 50 mL.min⁻¹. La quantité d'hydrogène consommé est mesurée à l'aide d'un catharomètre.

2 - calibrage

Cette dernière étape permet de calibrer le détecteur à chaque analyse. Pour cela, une même quantité d'hydrogène est envoyée cinq fois de suite directement sur le catharomètre (pulses de calibration). La moyenne des intensités des cinq signaux associés à la quantité d'hydrogène permet de calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène détecté à un instant t.

A la suite des analyses, le signal est traité afin de déterminer la quantité d'hydrogène consommé. Pour cela, dans un premier temps, nous mesurons par intégration les aires des signaux associés à chaque pulse de calibration. Le rapport entre la valeur moyenne de ces aires et la quantité d'hydrogène contenu dans chaque pulse permet de déterminer la quantité d'hydrogène correspondant à l'ensemble ou à une partie du signal détecté lors de la réduction de notre solide (valeur obtenue après intégration du profil RTP obtenu). Ces intégrations permettent de réaliser une étude quantitative de la réductibilité de nos solides.

Nombre d'oxydation moyen (N.O.M) de Mn

En chimie, l'état d'oxydation, décrit par le nombre d'oxydation (n.o.) ou le degré d'oxydation (d.o.), caractérise l'état électronique d'une espèce chimique (molécule, ion, radical) par rapport à l'état élémentaire neutre servant de référence.

La configuration électronique externe du manganèse comprend sept électrons : cinq au niveau 3d et deux au niveau 4s. Les degrés d'oxydation de zéro à + VII existent, mais, en raison de la configuration externe particulièrement stable ($3d^5$) de l'ion Mn^{2+} , la plus grande partie des complexes du manganèse présente cet état de valence.

La présence d'un agent réducteur peut réduire un oxyde de manganèse en formant principalement de l'eau et un sous oxyde.

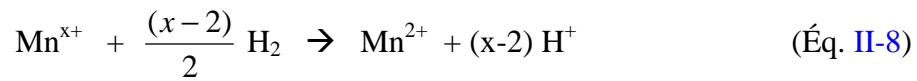
Dans le cas de nos échantillons, la réductibilité des oxydes ternaires de Zr, Ce et de Mn est liée aux propriétés redox des couples Ce^{3+}/Ce^{4+} et Mn^{4+}/Mn^{3+} , puisque les cations de zirconium ne sont pas réductibles dans la gamme de température étudiée. En faisant l'hypothèse que le rapport molaire de Ce^{3+}/Ce^{4+} reste constant pendant le processus de réduction, la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction du manganèse ($n(H_2)_{(Mn)}$) peut être calculée de la manière suivante :

$$n(\text{H}_2)_{(\text{Mn})} = n(\text{H}_2)_{(\text{Zr-Ce-Mn})} - n(\text{H}_2)_{(\text{Zr-Ce})} \quad (\text{Éq. II-7})$$

où $n(\text{H}_2)_{(\text{Zr-Ce-Mn})}$ représente la quantité de dihydrogène consommée pour la réduction totale de l'oxyde,

$n(\text{H}_2)_{(\text{Zr-Ce})}$ représente la quantité de dihydrogène consommée pour la réduction de l'oxyde sans Mn.

L'équation de la réaction de la réduction du manganèse peut alors s'écrire: si l'on considère que tout le Mn est réduit en Mn^{2+} .



En conséquence, la formule du degré d'oxydation du manganèse (x) peut s'écrire de la façon suivante:

$$x = 2 + 2 \times n(\text{H}_2)_{(\text{Mn})} / n(\text{Mn}) \quad (\text{Éq. II-9})$$

avec $n(\text{Mn}) = m(\text{Mn}) / M(\text{Mn})$, $m(\text{Mn})$ est la masse de manganèse dans un gramme d'oxyde mixte et $M(\text{Mn})$ est la masse molaire du manganèse.

I.8 . Désorption de l'ammoniac en Température Programmée (DTP-NH₃)

La désorption en température programmée (ou désorption thermoprogrammée), est une technique d'étude des espèces adsorbées à la surface d'un solide qui consiste à chauffer progressivement un solide préalablement recouvert de molécules adsorbées afin d'observer la désorption de celles-ci provoquée par l'élévation de température.

L'adsorption d'ammoniac permet notamment de déterminer quantitativement et qualitativement l'acidité d'un solide. Cette mesure a été réalisée sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. La quantité de solide utilisé est de 200 mg. Le solide est mis dans une cellule et chauffé jusqu'à 400°C pendant une heure, à la vitesse de 10°C.min⁻¹ sous hélium. Ensuite, il est refroidi à 100°C toujours sous flux d'hélium et l'adsorption d'ammoniac (10% NH₃/He, 30 mL.min⁻¹) est entreprise à cette

température pendant 30 minutes. Après évacuation de l'excès de NH_3 effectué sous flux d'hélium ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 3 heures, l'échantillon est chauffé de 100 à 1000°C ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous d'hélium ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pour réaliser la désorption en température programmée de l'ammoniac adsorbé. Le nombre de sites acides est proportionnel à la quantité de NH_3 désorbé. Par couplage avec un spectromètre de masse, il est possible de déterminer la nature d'espèces gazeuses désorbées (H_2O , O_2 , CO_2 , CO et NH_3). Cette technique a été utilisée au cours de l'analyse de désorption de nos solides en incorporant en sortie de l'appareillage un spectromètre Omnistar quadripôle à impact électronique (marque Balzers).

I.9 : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface puisque la profondeur analysée ne dépasse pas 10 nm. Elle fournit des données qualitatives sur l'environnement chimique des éléments ainsi que leur degré d'oxydation. En déterminant l'énergie de liaison, elle permet d'identifier un éventuel transfert électronique entre les éléments présents dans un composé donné. Par l'intensité des photopics détectés, une analyse semi-quantitative et notamment la composition atomique superficielle peut être déterminée pour le solide étudié.

Le principe de la méthode découle de l'effet photoélectrique expliqué par Einstein au début du vingtième siècle. Ce principe consiste à irradier par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, un échantillon dont les atomes sont alors ionisés et à enregistrer le spectre en énergie cinétique des électrons émis par photoémission, suite à l'ionisation. Tout niveau dont l'énergie est inférieure à celle des photons incidents émet des photoélectrons. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est caractéristique de l'élément et du niveau dont il est issu ainsi que de l'environnement physico-chimique de l'atome.

L'utilisation de photons d'énergie de l'ordre du kiloélectronvolt (keV, domaine des rayons X) donne lieu à la spectroscopie dite SPX qui permet d'atteindre les niveaux de coeur atomiques et les niveaux de valence.

Le bilan énergétique de la photoémission d'un électron s'écrit :

$$h\nu = E_l + E'_c + E_r \quad (\text{Éq. II-10})$$

avec : $h\nu$ = énergie des photons incidents

E_l = énergie de liaison de l'électron éjecté : c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son niveau initial au niveau du vide

E'_c = énergie cinétique correspondante

E_r = énergie de recul négligeable pour un échantillon solide.

La sensibilité de cette technique est identique pour tous les atomes à un ordre de grandeur près. Pour l'analyse de volume, elle est de 0,1% atomique en volume, soit de 10^{20} atomes/mL et pour l'analyse de surface, elle est de 0,1% d'une monocouche superficielle, soit de 10^{12} atomes/cm².

Dans le cas des oxydes ou des matériaux isolants en général, le bombardement de rayons X fait apparaître une charge de surface qui n'est pas compensée par des électrons issus du corps du matériau. Un décalage apparaît donc sur le spectre en raison du potentiel ainsi créé. Le calcul des énergies de liaison nécessite donc de connaître l'énergie de liaison d'un élément de référence présent dans l'échantillon qui sera utilisé comme référence. Dans notre cas, les spectres brutes sont calés en énergie par rapport au niveau 1s du carbone (C 1s) fixé à 285 eV pour la liaison C-C.

Les mesures SPX ont été réalisées avec un spectromètre AXIS ULTRA DLD de la société KRATOS ANALYTICAL, équipé d'une source non-monochromatique double (Al K α , $h\nu$ =1486,6 eV et Mg K α , $h\nu$ =1253,6 eV) et d'une source monochromatique d'aluminium (Al K α , $h\nu$ =1486,6 eV). Les échantillons à analyser

sont collés sur les portes échantillons via du ruban de cuivre adhésif double face afin de permettre un bon contact électrique entre l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées avec la source monochromatique à une puissance de 150 W (15 kV et 10 mA) et une énergie de passage de l'analyseur de 40 eV et un pas de 0,1 eV pour les spectres de haute résolution, et 160 eV et un pas de 1 eV pour les spectres de survol. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10^{-8} mbar.

Une décomposition spectrale des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme CasaXPS avec des composantes mixtes Gaussiennes/Lorentziennes. Enfin des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base non linéaire de type Shirley [10] et en corrigeant les pics respectifs par les facteurs de sensibilité de Wagner.

I.10 . Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique qui exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ.

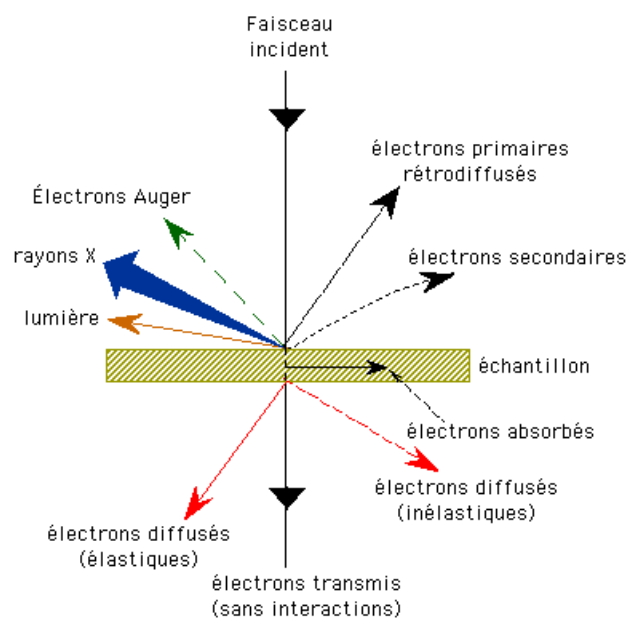


Figure II-8: Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon [11]

En pratique, une source du faisceau d'électrons (canon à électrons de 10 - 40 keV) viendra balayer la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (Figure II-8). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suivant les particules détectées, un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes d'imagerie [12]:

- Les électrons secondaires arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie plus faible, permettent d'imager la topographie de la surface avec des effets d'ombres. C'est la méthode la plus couramment utilisée.
- Les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons), d'énergie comparable à celle des électrons incidents permettent d'obtenir des images par contraste de phase, idéal pour voir les différents matériaux d'un échantillon.
- Les photons X, donnant accès à la microanalyse élémentaire (types d'éléments chimiques composant la surface).
- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide.
- Les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.

Il est à noter que l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur. Par contre, dans le cas d'un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective; on dit

que l'échantillon charge: il faut donc déposer une couche-mince de métallisation à la surface (or, or-palladium, carbone) et/ou travailler à de faibles épaisseurs.

L'appareil utilisé est un Microscope Electronique à Balayage Hitachi 4100 S, équipé d'un canon à électrons permettant une analyse qualitative de la composition de l'échantillon jusqu'à 1 μm d'épaisseur. La bonne résolution à fort grossissement de cet appareil permet l'observation de la taille des pores en surface des échantillons. L'imagerie de la tranche des échantillons sur monolithe, permet de quantifier l'épaisseur du film de la couche d'enduction déposé.

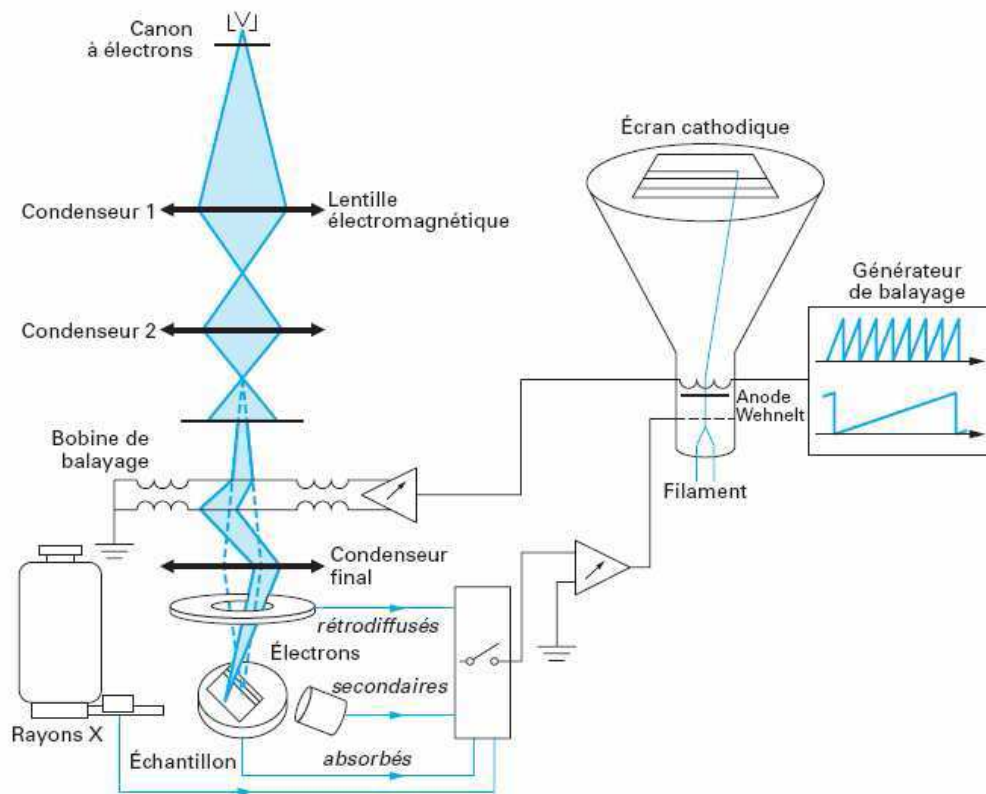


Figure II-9: Schéma représentatif d'un microscope électronique à balayage

I.11 . Mesure de viscosité dynamique

La mesure de la viscosité dynamique de différents sols préparés au cours de ce travail de thèse s'effectue pendant l'enduction des supports céramiques en utilisant un viscosimètre stylo « Gilmont » type 1 (Figure II-10). Une bille sphérique en acier inoxydable est utilisée pour mesurer une viscosité comprise entre 1 à 10 cP

(centipoise). Celle-ci tombe lentement dans un tube en verre bien calibré refermant le liquide visqueux. La durée t (min) que met la bille pour parcourir une certaine distance est mesurée. Trois mesures de la viscosité et de masse volumique ont été effectuées. La masse volumique a été déterminée par la pesée d'un volume de 1 mL de sol mesuré à l'aide d'une micro-pipette Eppendorf.

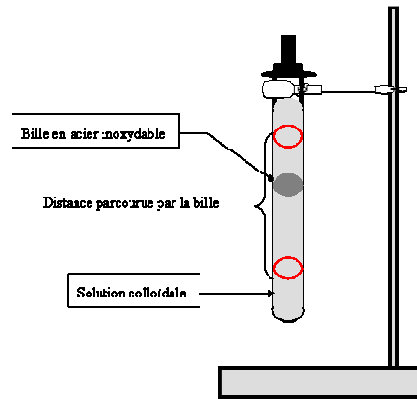


Figure II-10: Viscosimètre Gilmont muni d'une bille sphérique en verre

La viscosité dynamique " μ " est proportionnelle à la durée t :

$$\mu = K(\rho_f - \rho)t \quad (\text{Éq. II-11})$$

L'unité de viscosité dynamique dans le système international est le Pascal seconde (Pa.s) ou poiseuille (Pl) : (1 Pa.s = 1 Pl = 1 kg.m⁻¹.s⁻¹, 1 cP = 1 mPa.s) [13].

K est la constante du viscosimètre. Elle est déterminée grâce à des solutions étalons dont la viscosité est connue et en utilisant la formule suivante :

$$K = \frac{\mu_{lc}}{((\rho_f - \rho_{lc})t_{lc})} \quad (\text{Éq. II-12})$$

Pour l'étalonnage du viscosimètre, l'huile de tournesol et l'huile de ricin sont utilisées.

ρ_f : masse volumique de la bille utilisée, $\rho_f = 2,532 \text{ g.cm}^{-3}$

ρ : masse volumique apparente du sol en g.cm^{-3}

t : valeurs de temps de chute de la bille en seconde (s)

lc : liquide étalon de viscosité dynamique et de masse volumique connues

II . TEST CATALYTIQUE D'OXYDATION DU 1-BUTANOL

Les performances des catalyseurs ont été évaluées dans la réaction d'oxydation totale du 1-butanol. Le butanol a été choisi comme molécule modèle, car les alcools sont présents dans la plupart des rejets automobiles et industriels. De plus, ils présentent un danger pour l'homme (toxicité importante se traduisant par des troubles respiratoires, symptômes oculaires avec sensation de brûlure, vision floue, larmoiement, photophobie, et des troubles du système nerveux central (voire chapitre I, paragraphe I.4.1), et pour l'environnement (potentiel de création d'ozone photochimique élevé, voir Tableau I-3, chap. I). Au cours du test, un mélange gazeux constitué de 1-butanol et d'air dans des proportions définies traverse le catalyseur. L'oxydation du 1-butanol est suivie en fonction de la température de la réaction.

Le test catalytique se déroule dans un montage expérimental (Figure II-11) développé au cours de ma thèse. Ce montage travaillant à pression atmosphérique et sous flux, est entièrement constitué d'acier inoxydable à l'exception du réacteur en verre.

Cet appareillage permet l'activation du catalyseur sous air et le test sous flux contrôlé du mélange 1-butanol + air.

II .1 . Préparation du mélange 1-butanol + air

Pour le test d'oxydation du 1-butanol, les débits de gaz sont contrôlés et régulés à l'aide d'un diluteur/mélangeur modèle DGM 110 équipé de trois débitmètres massiques digitaux (BROOKS) modèle 5850 TR. Pour les tests d'oxydation, le mélange est plus délicat à mettre en œuvre. Dans un souci de travailler dans des conditions proches de la réalité, c'est-à-dire à des faibles concentrations en COV et à un débit relativement élevé, un nouveau système d'injection basé sur le principe du

saturateur a été mis en place au cours de ce travail. Un récipient rempli de 1-butanol liquide pur est maintenu à température et à pression constantes. A la différence d'un saturateur classique, le tube est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une plus faible quantité de COV. Le produit diffusé est mélangé à une source de gaz porteur (air) avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Grâce à ce système, il n'est pas nécessaire de descendre à une température inférieure à la température ambiante et la régulation de la température se fait plus facilement. Ce système a été développé en partenariat avec les sociétés CALIBRAGE.

Le saturateur se trouve dans un four, permettant le contrôle de la quantité de COV liquide diffusé. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV liquide et par suite une plus grande quantité de produit diffusé. Une calibration préalable pour le 1-butanol a été effectuée au cours de ce travail afin de déterminer la quantité de COV liquide diffusée par unité de temps en fonction de la température du saturateur. Pour cela, le débit, exprimé en nanogramme de COV par minute a été mesuré à différentes températures. La courbe obtenue par extrapolation exponentielle de ces mesures permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de COV liquide diffusée par minute. La Figure II-12 donne en exemple la courbe obtenue pour le 1-butanol.

L'équation de cette courbe est : $\text{Taux de perméation} = 2882,8 \exp^{0,0654(\text{Température})}$
Connaissant la concentration et le débit total voulus, il est possible de déterminer la température du saturateur. Ce système offre une large gamme de débit et de concentration en COV liquide (de 300 ppmv dans $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 20000 ppmv dans $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Dans notre cas, nous avons choisi de travailler à une concentration de 1000 ppm dans un débit d'air de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (température du saturateur = 70°C).

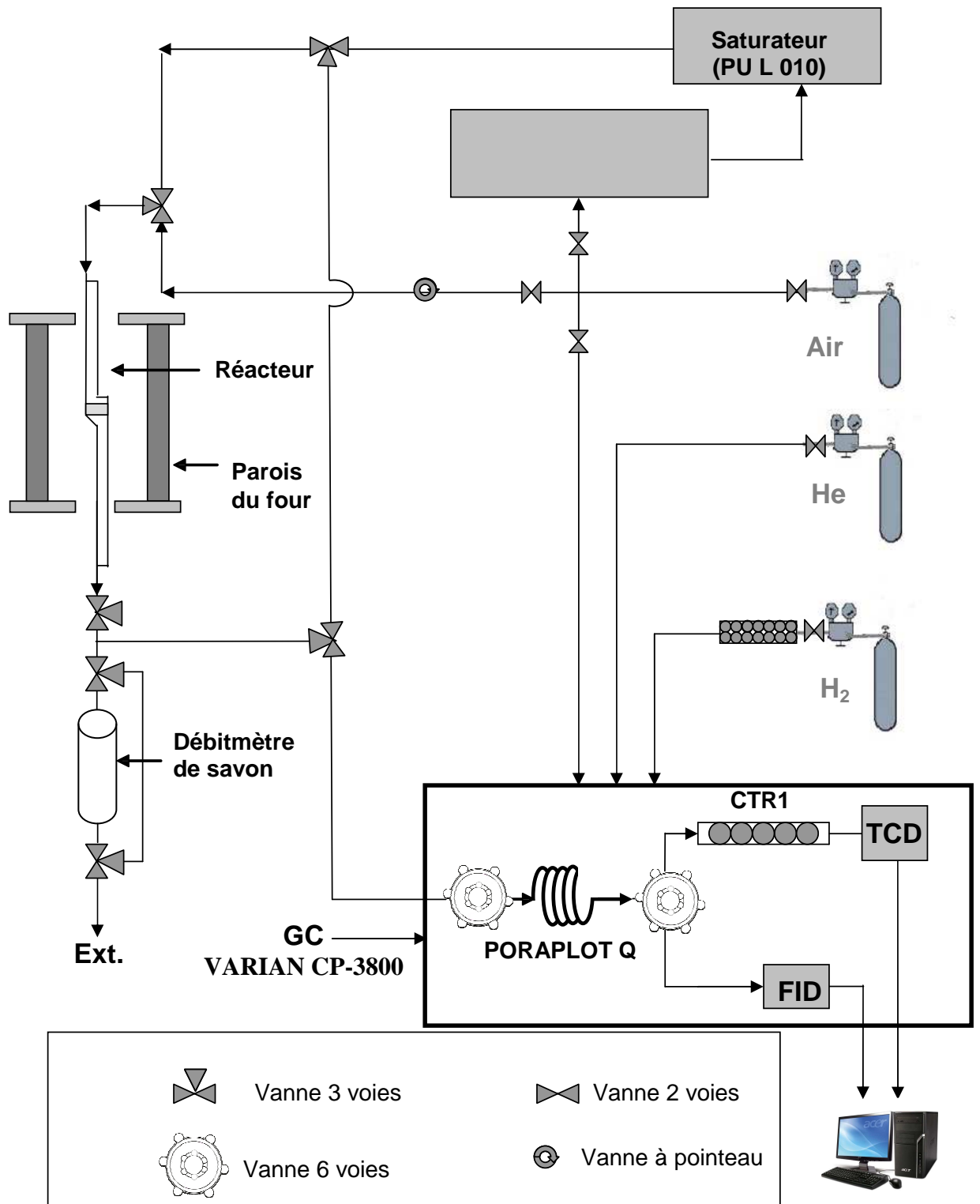


Figure II-11: Schéma du montage expérimental utilisé pour le test d'oxydation du 1-butanol

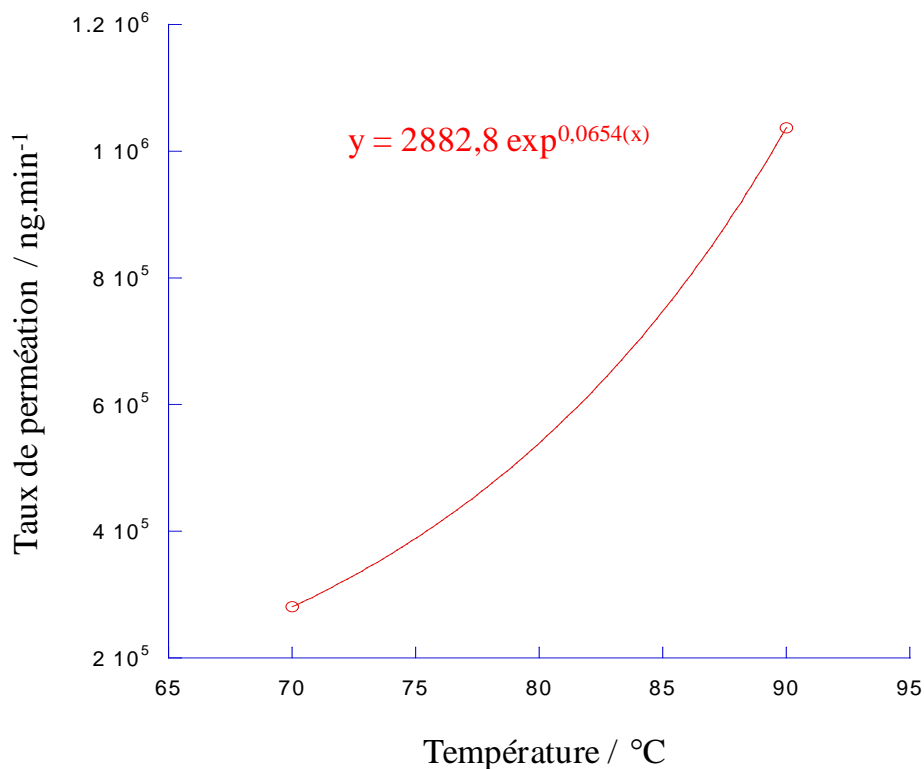


Figure II-12: courbe exponentielle obtenue lors de la calibration du 1-butanol

II .2 . Réaction catalytique

Le catalyseur est placé dans un réacteur droit (verticale) lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut réguler la température (Figure II-11). Deux thermocouples (type K) sont utilisés. Le premier est placé dans le four, et est relié à un régulateur automatique (EUROTHERM). Il permet de mesurer et de programmer la température du four et la vitesse de montée en température. Le deuxième est introduit dans le puit thermométrique du réacteur en verre et est relié à un régulateur-lecteur permettant le suivi de la température du lit catalytique avec précision. Nous avons travaillé avec 200 mg de catalyseur, préalablement tamisé entre 0,100 et 0,200mm.

II .3 . Analyse des gaz

L'analyse des gaz en sortie s'effectue à l'aide d'une Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) VARIAN CP-3800 équipé d'un détecteur à conductibilité thermique

TCD et d'un détecteur à ionisation de flamme FID et munie de deux colonnes remplies placées en série, la première colonne (CTR I, ALLTECH) permet de séparer les produits légers (O_2 , N_2 , CO, CO_2 et méthane). Cette colonne est formée de deux colonnes concentriques. La colonne interne est de type Porapak à base de copolymères poreux et la colonne externe est constituée d'un tamis moléculaire. La colonne interne permet de séparer le CO_2 des autres gaz permanents (O_2 , N_2 , CO et CH_4) et la colonne externe permet de séparer les gaz permanents non séparés sur la colonne interne (O_2 , N_2 , CO et CH_4).

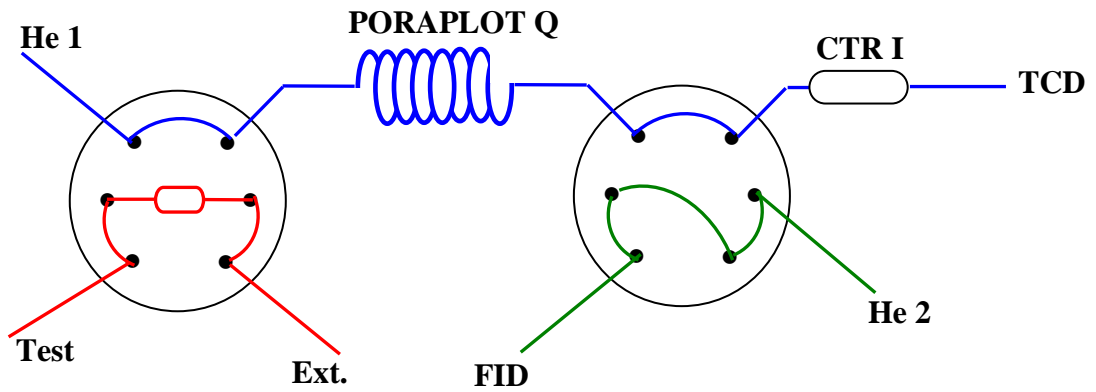
La deuxième colonne (PORAPLOT Q, VARIAN) sert à séparer les produits plus lourds. Elle est composée de polymères poreux et sépare les produits suivant leur masse moléculaire et leur polarité.

L'analyse chromatographique se fait par injection en « splitless » (sans injection de gaz neutre supplémentaire), elle s'effectue automatiquement au moyen d'une boucle de 1000 μ L. Les injections sont effectuées environ toutes les 45 minutes. Une analyse chromatographique se déroule conformément au programme suivant :

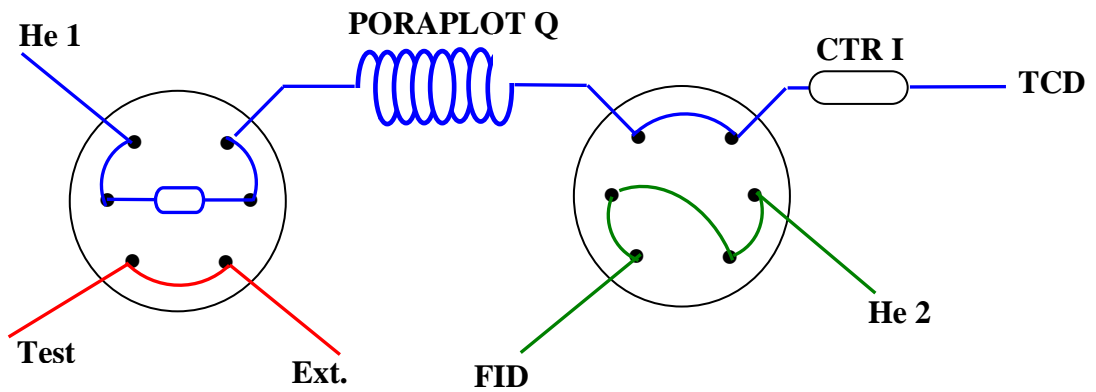
- Température initiale de la colonne : 40°C pendant 8 minutes
- Vitesse de montée en température : 40°C.min⁻¹
- Température finale : 200 °C pendant 33 min
- Température du TCD : 150°C
- Courant du TCD : 180 mA
- Température du FID : 250°C.
- Température de l'injecteur : 200°C.

La chromatographie phase gaz est équipée de deux vannes actionnées automatiquement lors de l'analyse. Le système de vannes de la CPG est représenté dans la Figure II-13.

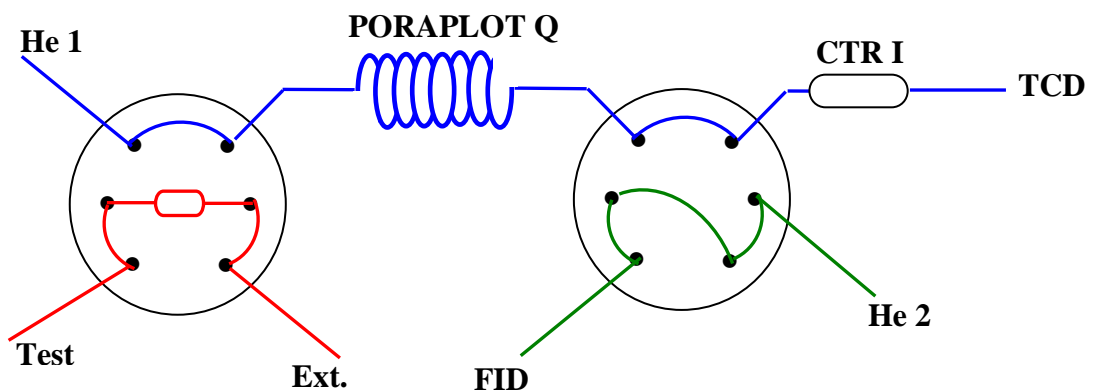
La mise au point de cette analyse chromatographique a été développée au cours de ce travail.



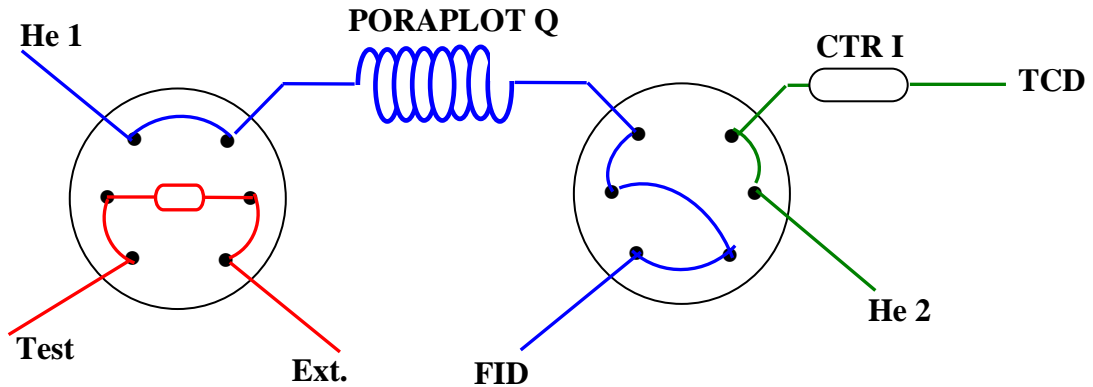
Position 1: position initiale (t=0 min)



Position 2: de t=0,01 min à t=0,8 min



Position 3: de t=0,8 min à t=8 min



Position 4: de t=8 min à t=45 min

Figure II-13: schéma du système de vannes dans la chromatographie phase gaz VARIAN CP-3800

A $t = 0$ minute (position 1, Figure II-13), le flux gazeux sortant du test balaie la boucle d'injection et va vers l'extérieur tandis que le flux d'hélium de la voie 1 (He1) balaie les deux colonnes et le TCD et le flux d'hélium de la voie (He2) balaie le FID.

A $t = 0,01$ minute (position 2, Figure II-13), l'injection a lieu. La boucle d'injection est balayée par le gaz vecteur (He1) et le gaz contenu dans la boucle est envoyé vers les colonnes montées en série.

A $t = 0,8$ minute (position 3, Figure II-13), l'injection est terminée. Le flux gazeux traverse la colonne PORAPLOT Q et les composés les plus légers ne sont pas retenus par cette colonne. Ils sont ensuite séparés par la colonne CTR I puis détectés par le TCD.

A $t = 8$ minutes (position 4, Figure II-13), la deuxième vanne change de position et les produits les plus lourds séparés par la colonne PORAPLOT Q sont détectés par le FID alors que le gaz vecteur (He 2) balaie la colonne CTR I.

A $t = 45$ minutes, l'analyse est terminée et les vannes retrouvent leur position initiale (position 1, Figure II-13).

Les composants de nos mélanges réactionnels sont élués selon l'ordre représenté sur la Figure II-14.

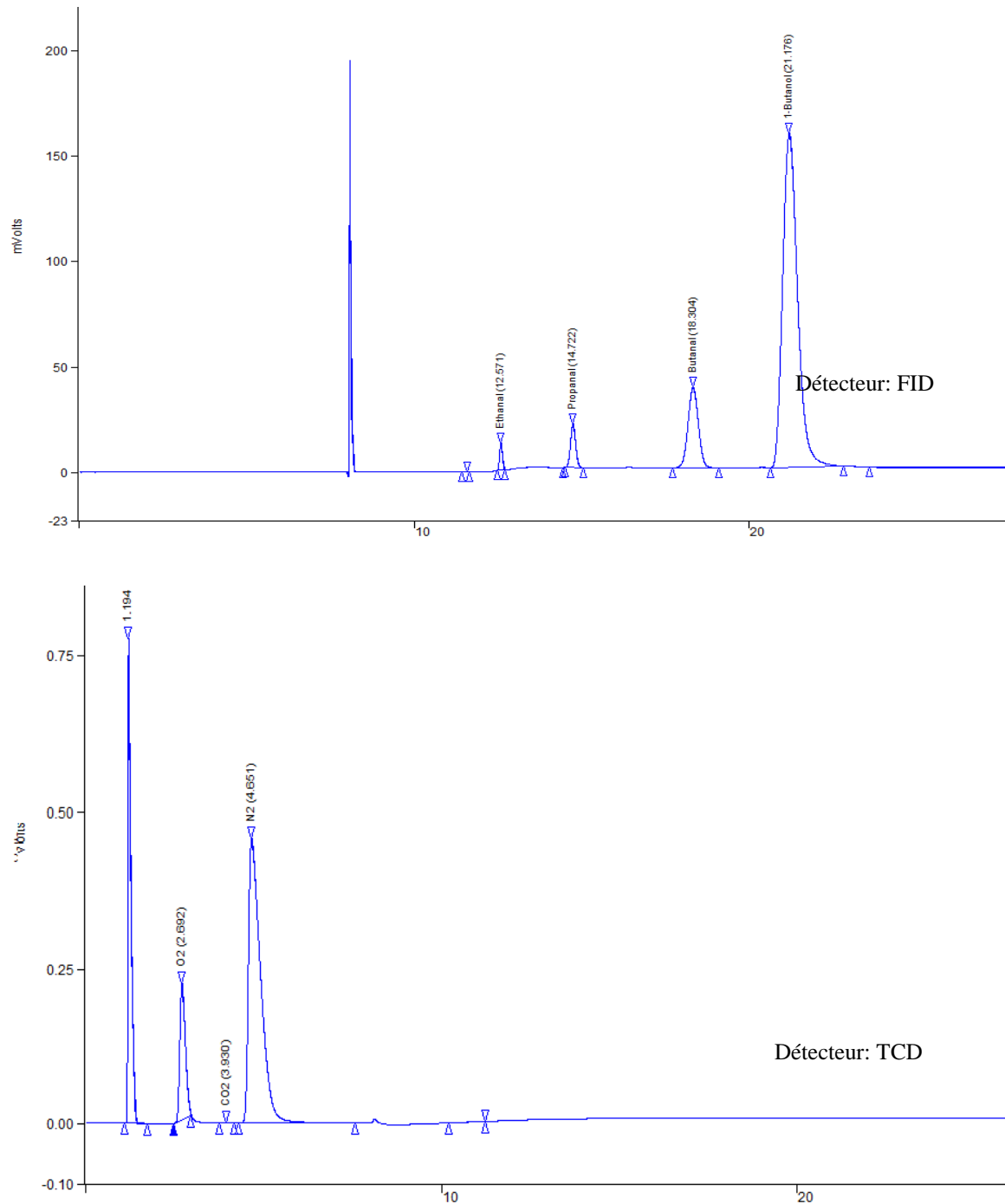


Figure II-14: Exemples de chromatogrammes obtenus sur TCD et FID.

Afin de calculer les concentrations des réactifs et produits dans les mélanges analysés, il est nécessaire de connaître les coefficients de réponse de chaque gaz. Le coefficient de réponse d'un produit est défini comme étant le facteur par lequel il faut multiplier la surface du pic chromatographique de ce produit pour avoir sa concentration. Ce coefficient dépend du composé, de la nature du gaz vecteur et de la

sensibilité du détecteur. Le coefficient de réponse est déterminé en effectuant une droite d'étalonnage dans laquelle la concentration du produit est reportée en fonction de l'aire chromatographique du pic correspondant. Des droites d'étalonnage ont été effectuées dans notre cas pour le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, et le butanol. Les autres facteurs de réponse ont été estimés à partir des coefficients de réponse donnés dans la littérature. Nous avons reporté dans le Tableau II-1 Les coefficients de réponse utilisés dans ce travail.

Composé	Coefficients de réponse (expérimentaux)	Coefficients de réponse (littérature) [14]
Monoxyde de carbone	0,0497	-
Dioxyde de carbone	0,1597	-
Butanol	$0,12 \cdot 10^{-3}$	0,66
Butanal	$0,11 \cdot 10^{-3}*$	0,62
Propanal	$0,10 \cdot 10^{-3}*$	0,52
Ethanal	$0,08 \cdot 10^{-3}*$	0,43

Tableau II-1: coefficients de réponse des différents gaz

* ces coefficients sont estimés à partir de ces relations suivantes:

$$\frac{K_{\text{expérimental}}(\text{Butanol})}{K_{\text{Littérature}}(\text{Butanol})} = \frac{K_{\text{expérimental}}(\text{Butanal})}{K_{\text{Littérature}}(\text{Butanal})} = \frac{K_{\text{expérimental}}(\text{Propanal})}{K_{\text{Littérature}}(\text{Propanal})} = \frac{K_{\text{expérimental}}(\text{Ethanal})}{K_{\text{Littérature}}(\text{Ethanal})}$$

Le test catalytique se déroule en deux étapes. Tout d'abord, le catalyseur est activé sous air ($60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à 400°C ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant trois heures. Parallèlement, le mélange COV + air est envoyé directement vers la chromatographie phase gaz pour y être analysé. Ces analyses à blanc serviront de référence lors du calcul de la conversion du COV. Cette étape d'activation et de blanc, est suivie du test catalytique. Le mélange COV + air traverse le catalyseur qui est chauffé. Le taux de conversion du COV ainsi que la sélectivité en CO_2 sont déterminés pour chaque injection, une injection correspondant à une température de réaction précise.

L'activité du catalyseur est évaluée par la mesure du taux de conversion du butanol défini à l'instant t par les relations suivantes :

$$TC_{\text{butanol}} = \frac{\%(\text{butanol})_0 - \%(\text{butanol})_t}{\%(\text{butanol})_0} \quad (\text{Éq. II-13})$$

où : $\%(\text{butanol})_0$, correspondent au pourcentage de butanol dans le mélange réactionnel à l'entrée du test catalytique.

et $\%(\text{butanol})_t$ correspondent au pourcentage de COV dans le mélange réactionnel à la sortie du test à l'instant t.

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

$$v_{\text{spécifique}} = \frac{TC \times F}{m} \quad (\text{Éq. II-14})$$

où TC: représente le taux de conversion du butanol

F: représente le flux de COV en mol.s^{-1}

m: représente la masse de catalyseur en g

Cette vitesse spécifique est donc calculée par gramme de catalyseur ou de phase active. Etant donné que nous avons toujours travaillé avec le même flux de COV et la même masse de catalyseur, les taux de conversion seront directement comparables.

La vitesse volumique horaire est également connue sous le nom de vitesse spatiale qui est définie comme étant le volume de charge par unité de volume de lit catalytique et par unité de temps (VVH) [15].

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge (m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume du lit catalytique (m}^3)} = \frac{Q}{m/\rho} \quad (\text{Éq. II-15})$$

avec Q = débit volumique du mélange réactionnel (en mL.min^{-1})

ρ = masse volumique apparente du lit catalytique

m = masse du lit catalytique (200 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 70000 h^{-1} .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed Dunod, (1989).
- [2] WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum*, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), (2000) 118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, Authors:T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal.
- [3] FullProf.98 and WinPLOT: New Windows 95/NT Applications for Diffraction *Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998*, Authors:Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel.
- [4] S. J. Gregg et al., *Surface area and porosity*. Acaemic press, Londres, 1982.
- [5] T. Kanazawa et al., *Powder Technology Handbook*. Marcel Dekker, 1985. Bâle: p. 151.
- [6] Sing K.S.W. et al., *ka,Pure & Appel.Chem*, 57 (1985) 603.
- [7] P. H. E. S. Brunauer, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309. Thesis, 1938.
- [8] F. Rouquerol, *Tesxture des matériaux pulvérulents ou poreux*, *Techniques de l'ingénieur*, P1050 (2009) 1-24.
- [9] L. G. J. Barret et al., *Journal of Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- [10] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709.
- [11] Le M.E.B, Disponible sur : <http://www.mssmat.ecp.fr/IMG/gif/int.e.mat.gif>.
- [12] J. L. Williams, *Catalysis Today*, 69 (1-4) (2001) 3-9.
- [13] J. Carbonnet et al., *Physical chemistry Academy*, Nancy: 2007; 14.
- [14] W. A. Dietz, *Esso Research and Engineering Company, Analytical Reasearch Division*, Linden, New Jersey, *J. of G. C.* February, 1967.
- [15] M. B. G. Scacchi et al., *Tec & Doc Lavoisier*, Paris (1996) 426.

Chapitre III:

**Synthèse et caractérisation de catalyseurs massiques à base de
Ce, Zr et Mn. Étude de leurs performances catalytiques dans
l'oxydation du 1-butanol**

CHAPITRE

3

Synthèse et caractérisation de catalyseurs massiques à base de Ce, Zr et M. Étude de leur performance catalytique dans l'oxydation du 1-butanol

SOMMAIRE

INTRODUCTION	117
I . SYNTHÈSE DES CATALYSEURS	117
I .1 . Synthèse du gel précurseur	117
I .2 . Traitement par voie thermique	118
I .3 . Traitement par voie micro-onde	119
II . CARACTÉRISATION DES SOL-GELS PRÉCURSEURS ET DES SOLIDES TRAITÉS PAR VOIE THERMIQUE OU MICRO-ONDE	120
II .1 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique	120
II .1 .1 . ATD-ATG sur les solides séchés à 100°C.....	120
II .1 .2 . ATD-ATG sur les solides traités par voie micro-onde	124
II .2 . Analyse élémentaire	127
II .3 . Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X	128
II .3 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C.....	128
II .3 .2 . Solides traités par voie micro-onde	131
II .4 . Caractérisation texturale	134
II .4 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C.....	134
II .4 .2 . Solides traités par voie micro-onde	138
II .5 . Caractérisation par Spectroscopie Raman	140

II .5 .1 . Étude Raman des solides traités par voie thermique à 500°C	140
II .5 .2 . Étude Raman des solides traités par voie micro-onde	141
II .6 . Étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	144
II .6 .1 . Étude IR des solides traités par voie thermique à 500°C.....	144
II .6 .2 . Étude IR des solides traités par voie micro-onde	146
II .7 . Étude de la réductibilité par réduction en température programmée (RTP) sous H ₂	147
II .7 .1 . Étude des solides traités par voie thermique à 500°C.....	147
II .7 .2 . Étude des solides traités par voie micro-onde	151
II .8 . Étude de la désorption d'ammoniac en température programmée	154
II .9 . Étude par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X.....	157
II .9 .1 . Étude SPX des solides traités par voie thermique à 500°C	157
II .9 .2 . Étude SPX des solides traités par voie micro-onde	164
III . ÉVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA RÉACTION	
D'OXYDATION DU 1-BUTANOL.....	169
III .1 . Étude des performances catalytiques des solides traités par voie thermique	169
III .1 .1 . Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie thermique	169
III .1 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie thermique.....	174
III .2 . Étude des performances catalytiques des solides traités par voie micro-onde	177
III .2 .1 . Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie micro-onde	177
III .2 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie micro-onde	178
III .3 . Caractérisations des catalyseurs massiques après test catalytique.....	179
III .3 .1 . Évolution des propriétés structurales : Diffraction de Rayons X et Spectroscopie Raman	
évolution	180
III .3 .2 . Évolution des propriétés texturales (Surface Spécifique).....	182
III .3 .3 . Évolution des propriétés Redox (RTP-H ₂).....	183
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185

INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques de la cérine ont été largement étudiées. L'ajout de manganèse pour donner des oxydes binaires $CeMnO_x$ permet de combiner un bon comportement redox à une capacité de stockage en oxygène accrue [1]. De plus, l'incorporation du zirconium à cet oxyde binaire accroît la durabilité du matériau par une stabilité thermique importante [2].

Trovarelli et al. [3] ont publié un livre entièrement consacré à l'état de l'art dans le domaine de la catalyse par les matériaux à base de cérine. L'ouvrage passe en revue les différents aspects de la chimie des oxydes de cérium ainsi que les plus importantes applications catalytiques de ces matériaux.

Dans la première partie de ce chapitre nous décrirons la synthèse des oxydes ternaires $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ préparés grâce à deux voies différentes d'activation: thermique et micro-onde. La caractérisation physico-chimique de ces différents matériaux sera abordée dans une deuxième partie. Enfin la troisième partie sera dévolue à l'étude de leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du 1-butanol. Dans ce chapitre, les résultats obtenus par ces deux voies d'activation seront plus particulièrement discutés.

I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

Pour la synthèse des oxydes ternaires de composition variable $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48 \text{ et } 0,60)$, la méthode sol-gel a été utilisée. Le gel précurseur a été traité selon deux voies différentes, thermique et micro-onde.

I.1 . Synthèse du gel précurseur

Le protocole de synthèse du gel précurseur (Figure III-1), consiste tout d'abord à dissoudre les nitrates de zirconyle $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, (ALDRICH) P = 99%, de manganèse $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, (Alfa Aesar) P = 99,5% et de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,

(Alfa Aesar) P = 99,5%, dans de l'éthanol pur à 99,8% (Fluka). La quantité d'éthanol est ajustée pour obtenir une concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les quantités relatives de sels précurseurs sont définies dans le but d'obtenir ultérieurement des oxydes ternaires $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48 \text{ et } 0,60)$. Dans un bain-marie à 80°C et sous agitation (300 tours par minute), on ajoute ensuite goutte à goutte un volume d'eau à la solution correspondant à 5% en volume d'éthanol utilisé. Cette étape d'hydrolyse permet d'aboutir à la formation d'un gel après environ 5 minutes. Le gel est maintenu dans le bain marie pendant 1h30, puis à température ambiante pendant une nuit pour maturation.

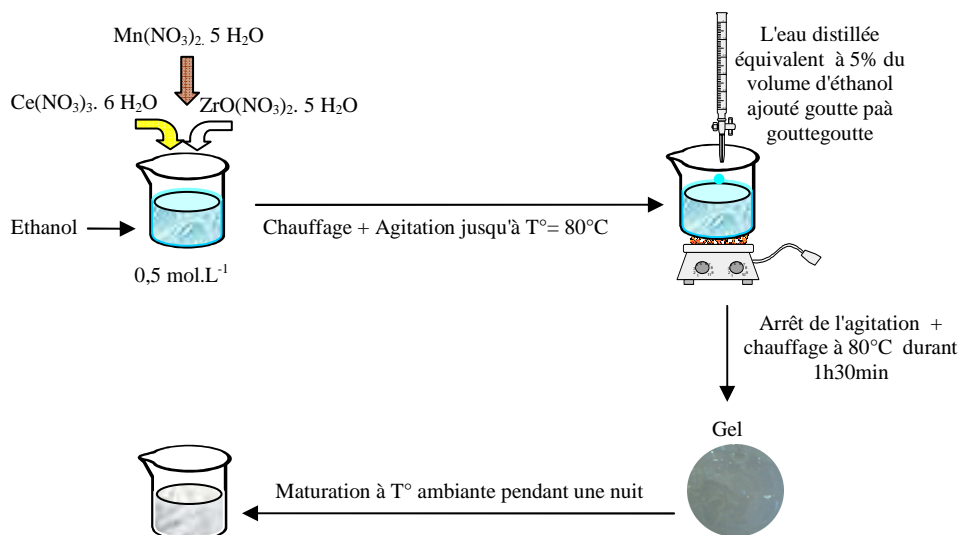


Figure III-1: Schéma résumant la préparation des gels précurseurs à base de Mn, Ce et Zr avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48 \text{ et } 0,60)$

Le matériau subit finalement un traitement par la voie thermique ou par la voie micro-onde.

I.2 . Traitement par voie thermique

Le traitement par voie thermique consiste à évaporer lentement l'excès d'éthanol dans un bain de sable à 60°C . Après une étape de séchage à 100°C pendant une vingtaine d'heures, le produit est finalement calciné à 500°C sous air (débit de 2 L.h^{-1}) selon le profil de calcination suivant :

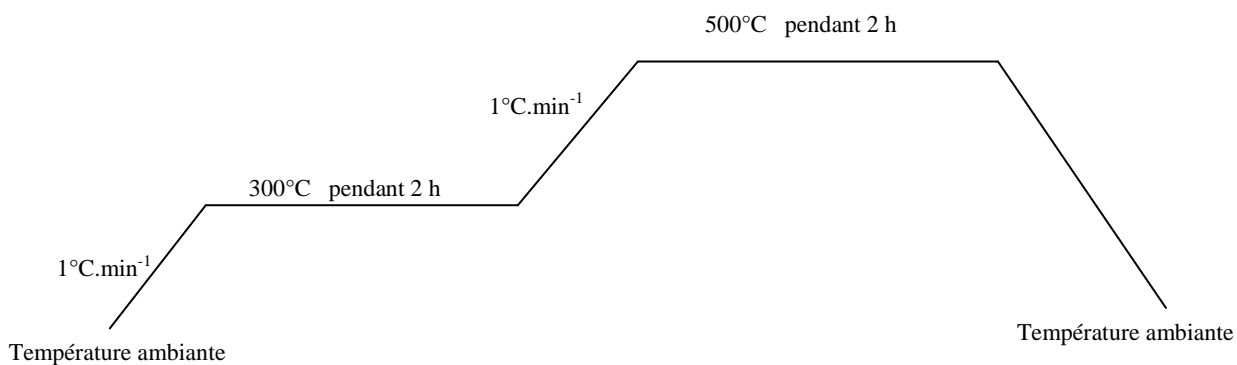


Figure III-2: Profil de calcination

I.3 . Traitement par voie micro-onde

Le traitement par voie micro-onde se fait dans un four à micro-ondes (Mars X) dans un dispositif canalisé (Figure III-3) pour que les vapeurs dégagées puissent s'échapper vers la hotte. Il est équipé d'un magnétron qui délivre des micro-ondes à une fréquence de 2,45 GHz.



Figure III-3: photo du four à micro-ondes

Le protocole de traitement micro-onde graduel choisi est le suivant:

- Une faible puissance de 300W est délivrée pendant 10 minutes pour l'évaporation de l'excès de solvant.

- Une puissance de 600W est ensuite délivrée durant 10 minutes, ceci permet de monter encore en température et favoriser un éventuel dégagement de NO₂.
- Finalement 3 étapes successives sont menées : 840W pendant 5 minutes, 1080W pendant 5 minutes et 1200W pendant 15 minutes. Au maximum de puissance, une incandescence est observée pour des échantillons enrichis en Mn ($x \geq 0.24$) après une durée inférieure à 15 min qui est d'autant plus courte que la teneur en Mn est importante.

Les différents solides synthétisés, ainsi que les notations adoptées dans l'ensemble du manuscrit sont rassemblées dans le Tableau III-1.

Nom	Notation (voie thermique)	Notation (voie micro-ondes)
Zr _{0,4} Ce _{0,6} O ₂	ZCM (00)	WZCM (00)
Zr _{0,4} Ce _{0,48} Mn _{0,12} O ₂	ZCM (12)	WZCM (12)
Zr _{0,4} Ce _{0,36} Mn _{0,24} O ₂	ZCM(24)	WZCM(24)
Zr _{0,4} Ce _{0,24} Mn _{0,36} O ₂	ZCM(36)	WZCM(36)
Zr _{0,4} Ce _{0,12} Mn _{0,48} O ₂	ZCM (48)	WZCM (48)
Zr _{0,4} Mn _{0,60} O ₂	ZCM (60)	WZCM (60)

Tableau III-1: liste des solides Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO₂ (avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48$ et $0,60$)) préparés et leurs annotations correspondantes.

II . CARACTÉRISATION DES SOL-GELS PRÉCURSEURS ET DES SOLIDES TRAITÉS PAR VOIE THERMIQUE OU MICRO-ONDE

II .1 . Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie

II .1 .1 . ATD-ATG sur les solides séchés 100°C

Les analyses thermiques différentielle et gravimétrie (ATD-ATG) ont été effectuées sur les différents sol-gels afin d'estimer la température finale de

décomposition de ceux-ci. A noter que l'analyse n'a pas été réalisée sur le sol-gel précurseur du solide ZCM(60).

Un exemple de courbes ATD-ATG obtenues est donné sur la Figure III-4 pour l'échantillon ZCM(00).

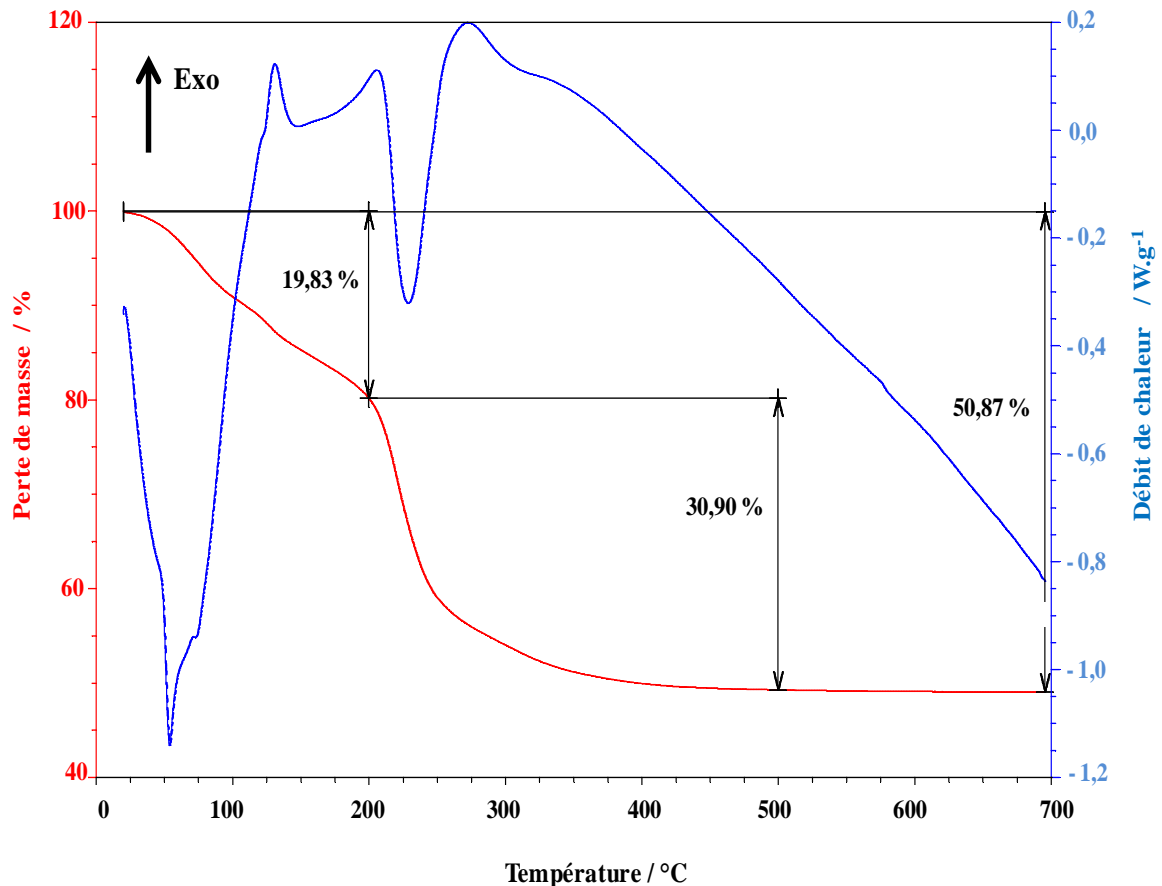


Figure III-4: Courbes ATD-ATG de l'échantillon ZCM(00)

Une première perte de masse (19,8%, courbe rouge) entre 25 et 200°C est observée. Celle-ci est accompagnée d'un large signal endothermique (courbe bleue) (Figure III-4). Ce phénomène peut s'expliquer par la déshydratation du solide. Une deuxième perte de masse est enregistrée entre 200 et 500°C (30%). Celle-ci brutale entre 200 et 250°C s'accompagne d'un signal ATD endothermique (Figure III-4). La formation de l'oxyde par deshydroxylation ainsi que le départ des nitrates peuvent expliquer ce phénomène. Toutes les courbes de perte de masse obtenues au cours de l'analyse thermogravimétrique ont été regroupées dans la Figure III-5.

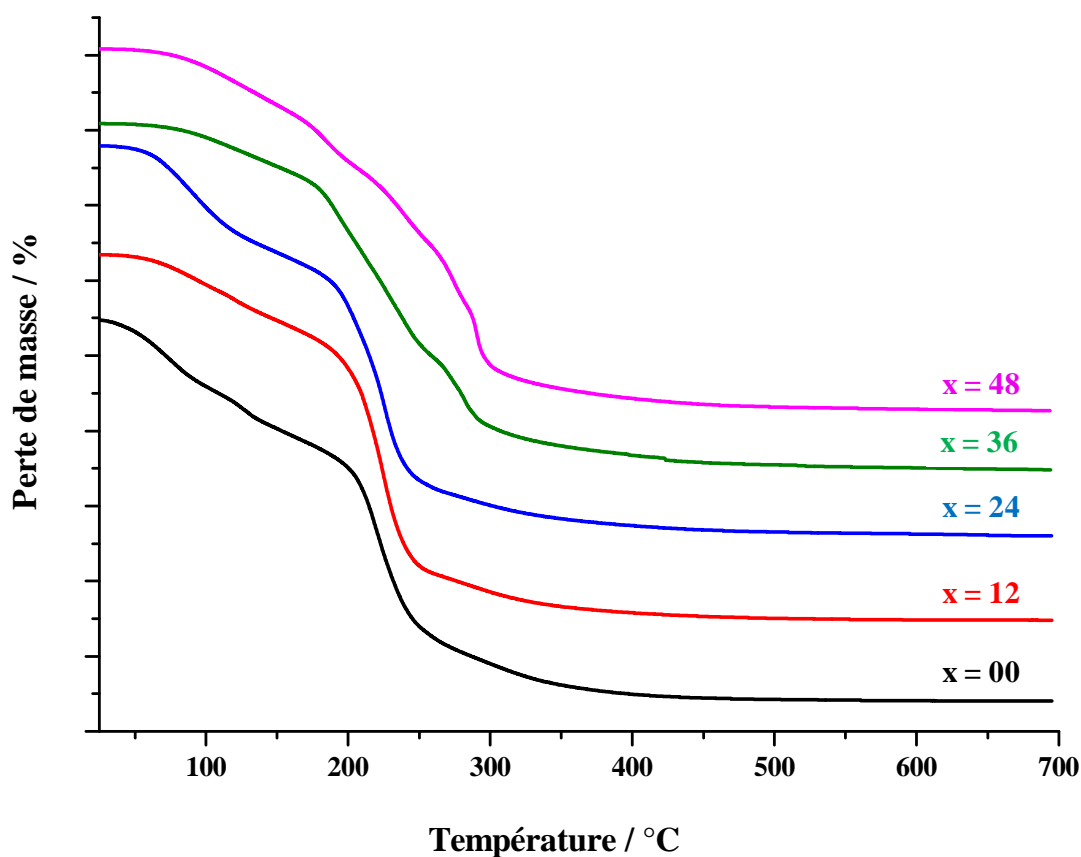


Figure III-5: Courbes ATG des solides ZCM(x) avec $x = (0; 12; 24; 36 \text{ et } 48)$ non calcinés
(flux d'air de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Le Tableau III-2 regroupe les différents pourcentages de perte de masse enregistrés entre 25°C à 200°C et entre 200°C à 500°C ainsi que la perte de masse totale entre 25°C et 700°C pour chaque solide.

Echantillon	% Perte de masse 1 ($25^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$)	% Perte de masse 2 ($200^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$)	% Perte de masse totale ($25^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$)
ZCM(00)	19,8	30,9	50,9
ZCM(12)	15,2	33,3	48,7
ZCM(24)	21,3	30,1	51,9
ZCM(36)	14,3	31,2	46,1
ZCM(48)	15,1	32,6	48,2

Tableau III-2: Données obtenues par intégration des pertes de masse des solides ZCM(x) séchés.

Nous n'observons pas de variation significative dans le pourcentage de perte de masse : environ 15-20% est perdu à basse température ($<200^\circ\text{C}$) et environ 30% à

haute température ($>200^{\circ}\text{C}$). En revanche on peut constater que la pente de la courbe de perte de masse est différente pour les solides ZCM(36) et ZCM(48). Cette différence est plus visible sur les courbes ATD (Figure III-6). Au-delà de 200°C et pour les solides ZCM(00), ZCM(12) et ZCM(24) un signal endothermique principal entre 200 et 250°C est observé. Celui-ci diminue en intensité pour les solides ZCM(36) et ZCM(48) et un autre signal endothermique apparaît à plus haute température ($250\text{-}300^{\circ}\text{C}$). Ce résultat peut s'expliquer par l'emplacement différent du Mn dans le solide. Pour les solides à faible teneur en Mn (jusqu'à $x = 24$), Mn pourrait être inséré dans un réseau comprenant Zr, Ce et Mn. Le signal endothermique entre 200 et 250°C s'explique alors par la décomposition de cet hydroxyde mixte. En revanche pour les solides à plus forte teneur en Mn, le manganèse formerait son propre réseau et le signal endothermique entre 250 et 300°C correspondrait plutôt à la décomposition d'un hydroxyde de manganèse.

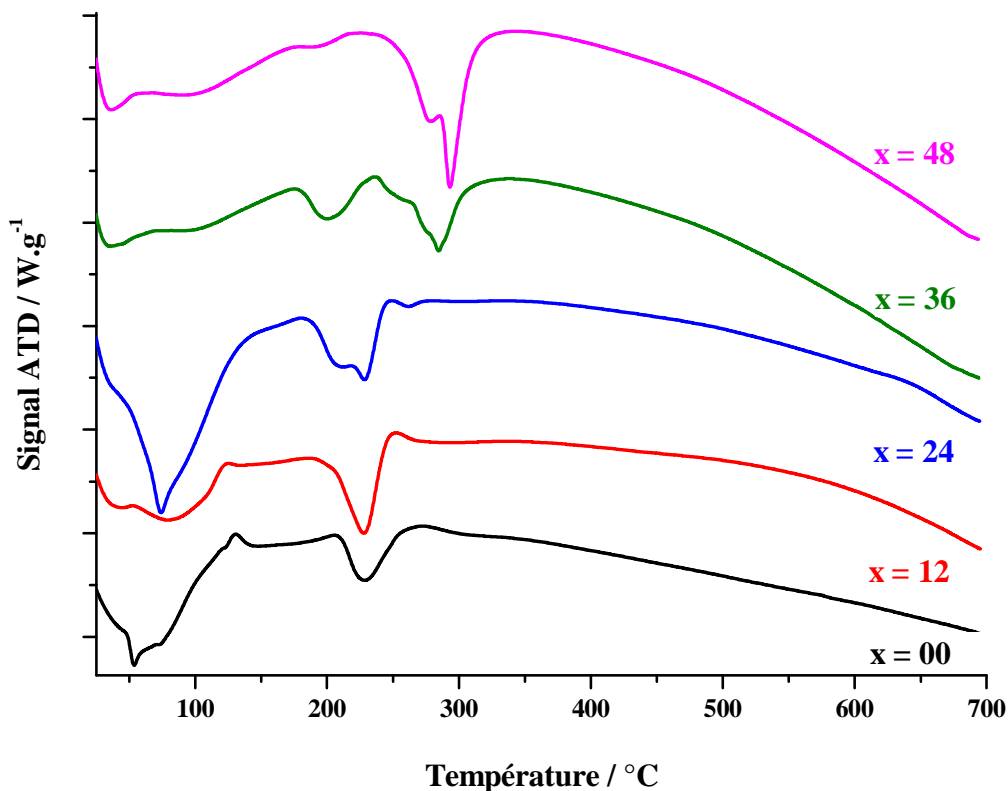


Figure III-6: Courbes ATD des solides ZCM(x), avec $x = (0; 12; 24; 36 \text{ et } 48)$ non calcinés.

A noter qu'au-delà de 500°C nous n'enregistrons plus de perte de masse significative pour tous les échantillons, la perte de masse globale est alors de l'ordre de 50%. Cette température a été choisie ultérieurement comme température de calcination des différents précurseurs.

II.1.2. ATD-ATG sur les solides traités par voie micro-onde

La décomposition thermique dans l'air des solides WZCM(x) a été suivie par ATD-ATG couplé avec un spectromètre de masse, afin d'évaluer l'efficacité du processus de décomposition par micro-ondes.

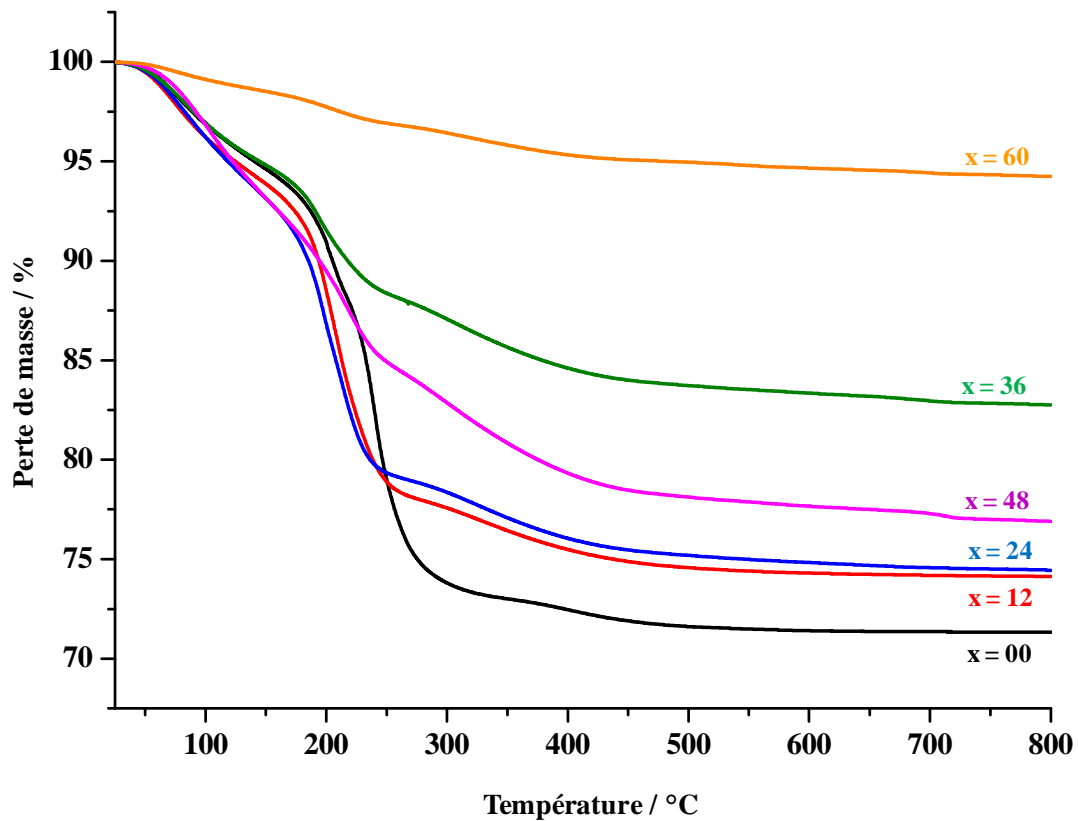


Figure III-7: Courbes ATG des solides WZCM(x) après traitement micro-ondes.

Pour l'ensemble des solides, les courbes de perte de masse obtenues au cours de la calcination sous flux d'air (Figure III-7) décroissent de manière continue jusqu'à 500°C, température à partir de laquelle nous n'enregistrons plus de perte de masse significative pour l'échantillon. Le Tableau III-3 regroupe les différentes pertes de masse enregistrées pour chaque solide.

Echantillon	% Perte de masse 1 (25°C – 150°C)	% Perte de masse 2 et 3 (150°C – 500°C)	% Perte de masse totale (25°C – 800°C)
WZCM(00)	5,35	23,00	28,66
WZCM(12)	6,12	19,30	25,87
WZCM(24)	6,85	17,95	25,55
WZCM(36)	5,18	11,08	17,24
WZCM(48)	6,83	15,05	23,08
WZCM(60)	1,48	3,56	5,77

Tableau III-3: Données obtenues par intégration des pertes de masse des solides WZCM(x).

Le pourcentage de perte de masse global est bien inférieur à celui enregistré précédemment pour les sol-gels non traités (perte de l'ordre de 50%). Ce résultat indique qu'une décomposition partielle des précurseurs est obtenue après le traitement micro-onde. Le pourcentage de perte de masse totale diminue avec l'augmentation de la teneur en Mn dans le solide. Ce résultat suggère que l'effet micro-onde est d'autant plus prononcé que la teneur en Mn est grande et peut être relié à la propriété de bon récepteur de micro-ondes du manganèse [4].

Pour l'échantillon WZCM(00) trois domaines distincts de perte de masse sont clairement observés sur la courbe ATG. La première perte de masse entre 25°C et 150°C est associée à un pic endothermique large et peut être attribuée à la désorption d'eau en faible interaction avec la surface de l'échantillon (Figure III-8). La deuxième perte de masse entre 200 et 250°C est également associée à un signal endothermique et correspond vraisemblablement à la décomposition des nitrates (formation de N₂ par spectromètre de masse, Figure III-9) et/ou à la formation de l'oxyde par deshydroxylation (formation de H₂O par spectromètre de masse, Figure III-9). La température correspondant à cette décomposition est similaire à celle enregistrée précédemment dans le cas des sol-gels. La troisième perte de masse entre 250 et 300°C s'accompagne d'un phénomène exothermique. Ceci est du à l'oxydation du

squelette organique (formation de CO₂ par spectromètre de masse, Figure III-9).

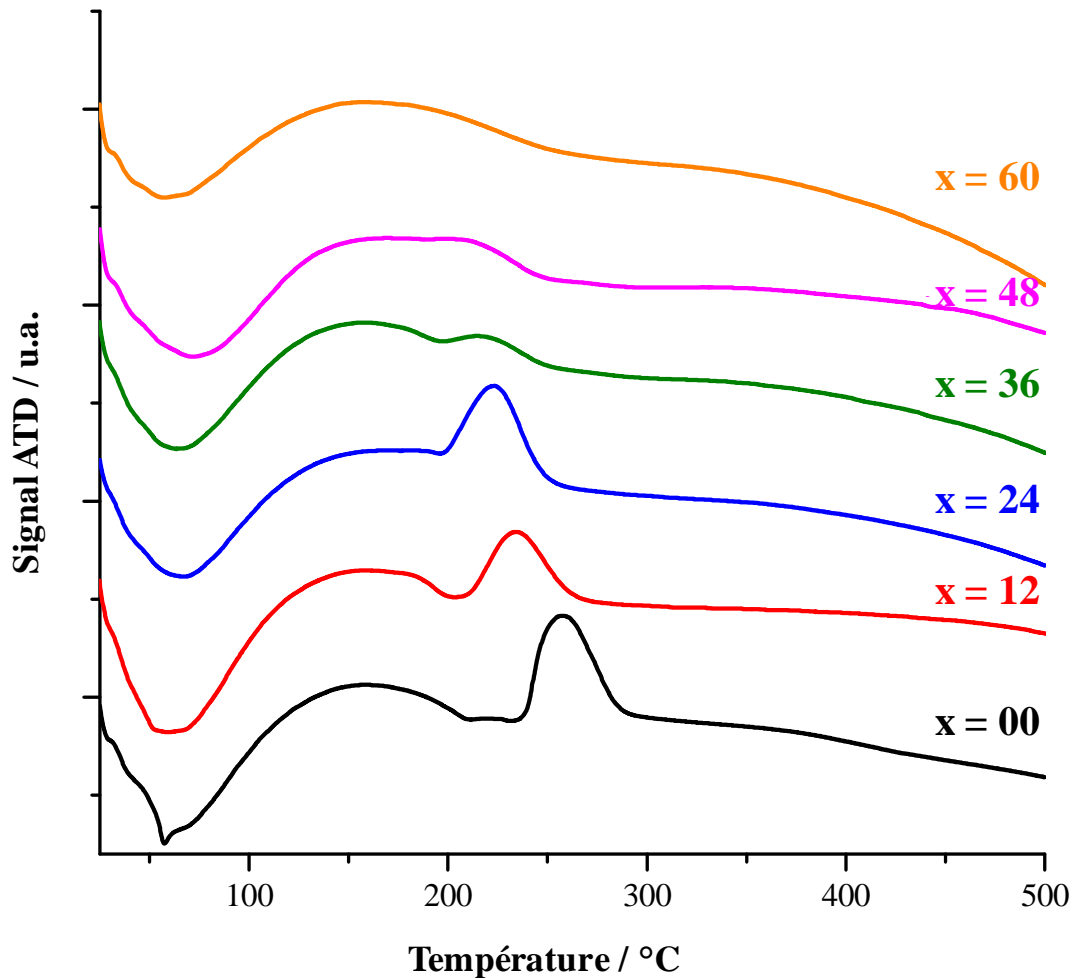


Figure III-8: Courbes ATD des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes

Lorsque que la teneur en Mn augmente dans l'échantillon, on note que la première perte de masse demeure inchangée. En revanche les deuxième et troisième pertes de masse sont plus faibles et l'intensité du signal exothermique diminue lorsque la teneur en Mn augmente. Pour WZCM(60) ce signal n'est plus visible. Ce résultat est en accord avec la propriété de bon récepteur « micro-onde » du Mn qui permet une décomposition sous micro-ondes plus aisée. Le signal exothermique est également déplacé à de plus basses températures lorsque la teneur en Mn augmente. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'espèces de Mn qui catalyseraient l'oxydation du carbone [5].

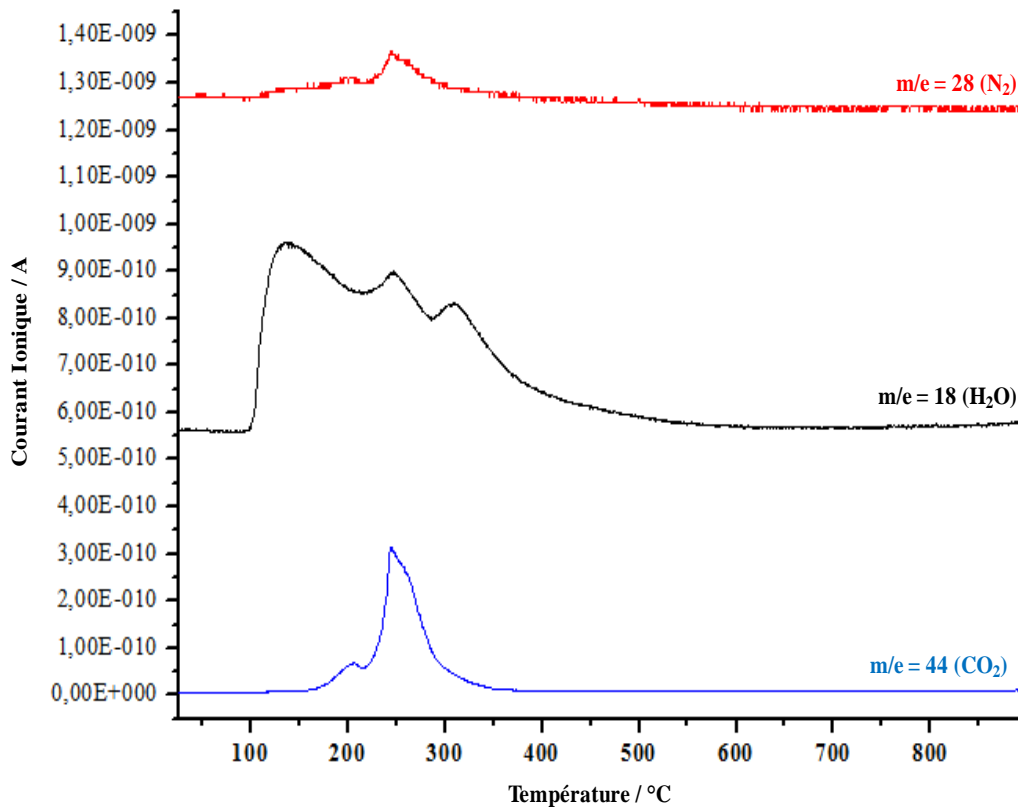


Figure III-9: Analyse par spectrométrie de masse au cours de l'analyse ATD/ATG du solide WZCM(00).

II .2 . Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont uniquement été réalisées sur les échantillons ZCM(x) traités par voie thermique à 500°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-4. Pour tous les échantillons contenant du cérium, les teneurs réelles en cérium et en zirconium sont légèrement inférieures aux teneurs attendues, et parallèlement un excès d'oxygène est observé. L'échantillon ZCM(60) se démarque avec une teneur réelle en oxygène et surtout en zirconium beaucoup plus faible. Pour ce solide un faible bilan massique est observé. La présence d'hydroxydes et/ou de carbonates pourrait expliquer les différences observées dans les solides contenant du cérium. En revanche pour le solide ZCM(60) la différence est telle qu'il est vraisemblable qu'une perte de zirconium ait lieu pendant la synthèse.

Echantillon	Teneur massique / %				Bilan	Formule réelle
	Oxygène	Zirconium	Cérium	Manganèse	Massique	
ZCM(00)	22,56	21,40	52,04	0,00	96,00	Zr _{0,36} Ce _{0,57} O _{2,15}
ZCM(12)	25,12	24,30	43,10	4,50	97,02	Zr _{0,38} Ce _{0,44} Mn _{0,12} O _{2,23}
ZCM(24)	27,07	24,80	33,70	9,40	94,97	Zr _{0,36} Ce _{0,32} Mn _{0,23} O _{2,24}
ZCM(36)	28,80	26,73	23,73	15,30	94,56	Zr _{0,38} Ce _{0,21} Mn _{0,34} O _{2,19}
ZCM(48)	31,17	28,70	13,30	22,60	95,77	Zr _{0,35} Ce _{0,11} Mn _{0,46} O _{2,18}
ZCM(60)	26,91	16,90	0,00	37,38	81,19	Zr _{0,18} Mn _{0,69} O _{1,71}

Tableau III-4: Composition massique des solides synthétisés.

II .3 . Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X

II .3 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C

La Figure III-10a montre les diffractogrammes RX enregistrés à température ambiante, des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C. L'échantillon ZCM(00) présente un diffractogramme conforme à la phase cubique de l'oxyde Zr_{0,40}Ce_{0,60}O₂ (Fiche PDF N° 00-038-1439). L'insertion d'ions Zr⁴⁺ dans la structure cubique CeO₂ (structure type fluorine) pour former une solution solide Zr–Ce–O est en effet vraisemblable car une diminution du paramètre de maille « a » est observée (5,315 ± 0,001 Å) en comparaison de celui relevé dans la littérature pour la cérine pure (5,4120 Å) [6]. Ce résultat est bien en accord avec la substitution de cations Ce⁴⁺ (r=0,97Å) par des cations Zr⁴⁺ de rayons plus petits (r = 0,84Å).

Lorsqu'on ajoute une faible quantité de manganèse, les raies de diffraction du solide ZCM(12) présentent un décalage Δ(2θ) vers les valeurs de θ plus grandes (Figure III-10b). L'absence des pics de diffraction de phases pures d'oxydes de manganèse et de zirconium semble indiquer l'incorporation du Mn et Zr dans la structure de la cérine pour former une solution solide Zr–Ce–Mn–O [7]. D'ailleurs la diminution du paramètre de maille « a » de l'échantillon ZCM(12) de 0,012 Å est en

accord avec les rayons ioniques plus faibles des ions Mn^{n+} ($Mn^{2+}=0,83\text{\AA}$, $Mn^{3+}=0,64\text{\AA}$, $Mn^{4+}=0,53\text{\AA}$).

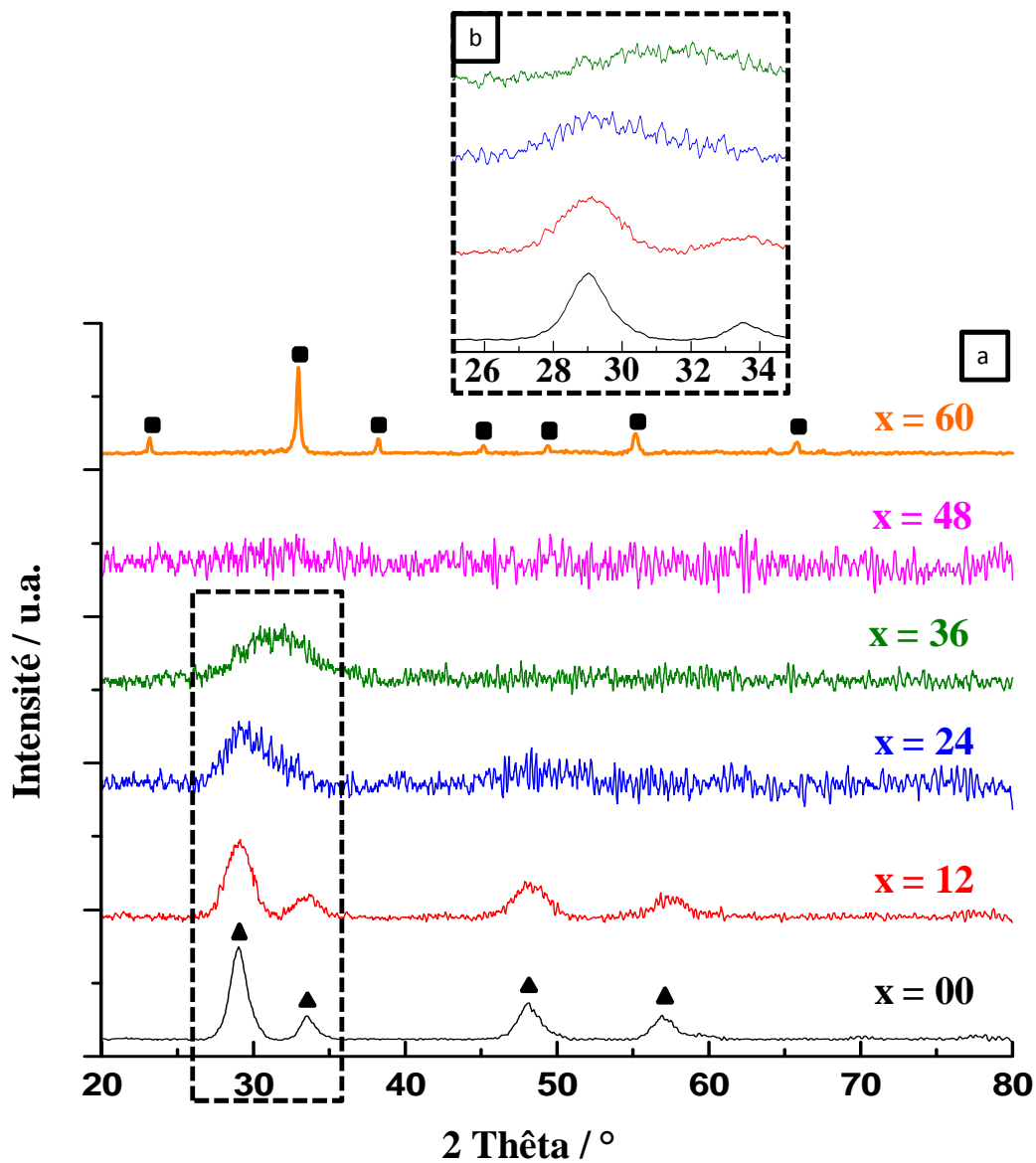


Figure III-10: Diffractogrammes des solides ZCM(x) calcinés à 500°C (▲: $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ et ■: Mn_2O_3).

L'augmentation de la teneur en manganèse diminue fortement le degré de cristallinité de l'échantillon : ZCM(24) et ZCM(36) présentent une large raie asymétrique entre 25° et 35° (2θ) dont la largeur à mi-hauteur augmente avec la teneur en Mn. Finalement le solide ZCM(48) est complètement amorphe. Des résultats similaires ont été observés par d'autres auteurs [7, 8] sur des systèmes Ce–Mn–O. Ces auteurs ont conclu que cette amorphisation était due à la formation d'un

réseau plus lacunaire : les cristallites formés sont de plus petites tailles lorsque l'échantillon s'enrichit en manganèse. En comparaison des systèmes Ce-Mn-O étudiés dans la littérature [7, 8] et pour une même teneur en manganèse nous observons dans notre étude une amorphisation plus importante. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de zirconium qui pourrait retarder la cristallisation de l'échantillon et/ou permettre la formation de cristallites d'oxydes plus petits. Les tailles de cristallites ont d'ailleurs été estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à $2\theta = 29^\circ$ (Tableau III-6). On observe clairement une diminution du diamètre des cristallites d'oxydes qui passe d'environ 5 nm (ZCM(00)) à 1 nm (ZCM(36)).

Sur le diffractogramme RX de l'échantillon ZCM(60), on observe des raies de diffraction à 2θ : $23,13^\circ$; $32,95^\circ$; $38,23^\circ$; $45,18^\circ$; $49,35^\circ$; $55,19^\circ$ et $65,80^\circ$ caractéristiques de la phase Bixbyite Mn_2O_3 cubique à faces centrées (00-041-1442). Aucune phase liée à la présence d'oxydes de zirconium n'a été observée. Pour cet échantillon, nous avons également estimé le diamètre des cristallites de Mn_2O_3 (à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à $2\theta = 32,95^\circ$) qui est de l'ordre de 30 nm (Tableau III-6). La cristallisation de la zircone n'est pas observée. Pourtant ce phénomène est généralement observé autour de $420^\circ C$ [9]. Un retard de cristallisation dû à la présence du Mn pourrait expliquer l'absence de phase monoclinique ou quadratique de la zircone.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que la présence de cérium conduit à la formation d'une solution solide d'un oxyde contenant Zr, Ce et Mn. L'ajout de Mn en remplacement partiel du cérium a pour effet de diminuer la taille des cristallites. L'échantillon sans cérium conduit à la formation d'un oxyde de manganèse (Mn_2O_3) dont la taille des cristallites est importante, la zircone restant amorphe.

II .3 .2 . Solides traités par voie micro-onde

La Figure III-11a montre les diffractogrammes RX enregistrés à température ambiante, des solides WZCM(x). Des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des solides traités par voie thermique semblent être observés :

- (i) Pour les solides contenant du cérium, une structure de type fluorine est préservée.
- (ii) Un décalage des pics de diffraction de la phase fluorine vers les valeurs de 2θ plus grandes (Figure III-11b) est observé lorsque la teneur en Mn augmente.
- (iii) L'augmentation de la teneur en manganèse diminue le degré de cristallinité des solides.

Cependant une étude plus fine des diffractogrammes RX fait apparaître quelques différences notables. En effet le paramètre « a » de la maille fluorine calculé pour WZCM(00) est de 5,42 Å, valeur très proche du paramètre de maille de la cérine pure [6]. Ce résultat semble indiquer que le zirconium ne s'insère pas dans la cérine pour former une solution solide Zr-Ce, contrairement à ce que nous avons observé après un traitement thermique. La substitution partielle du Ce par du manganèse, conduit à une diminution du paramètre de maille « a » (Tableau III-5). Cependant cette diminution est moins sensible que celle observée après un traitement thermique. On peut donc supposer que les ions Mn^{n+} substituent majoritairement les ions Ce^{4+} dans la structure de Ce-Zr pour former une solution solide Zr-Ce-Mn. Ce résultat peut s'expliquer par la plus grande sensibilité des espèces de manganèse à l'effet micro-onde.

D'autres raies d'intensité plus faible ont été également observées. La présence de $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4,7 H_2O$ (00-044-0683), de $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (00-048-1081) et de

Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O (00-031-0335) pourrait rendre compte des nombreux pics fins apparaissant à côté des 4 pics principaux de la cérianite (00-043-1002). Cette hypothèse est confortée par les résultats d'analyses thermiques suivies par spectroscopie de masse (voir partie II.1.1, Figure III-9) qui ont révélés que les pertes de masse des solides WZCM(x) sont principalement dues au départ de molécules d'eau physisorbées et de constitution ainsi que de molécules de diazote.

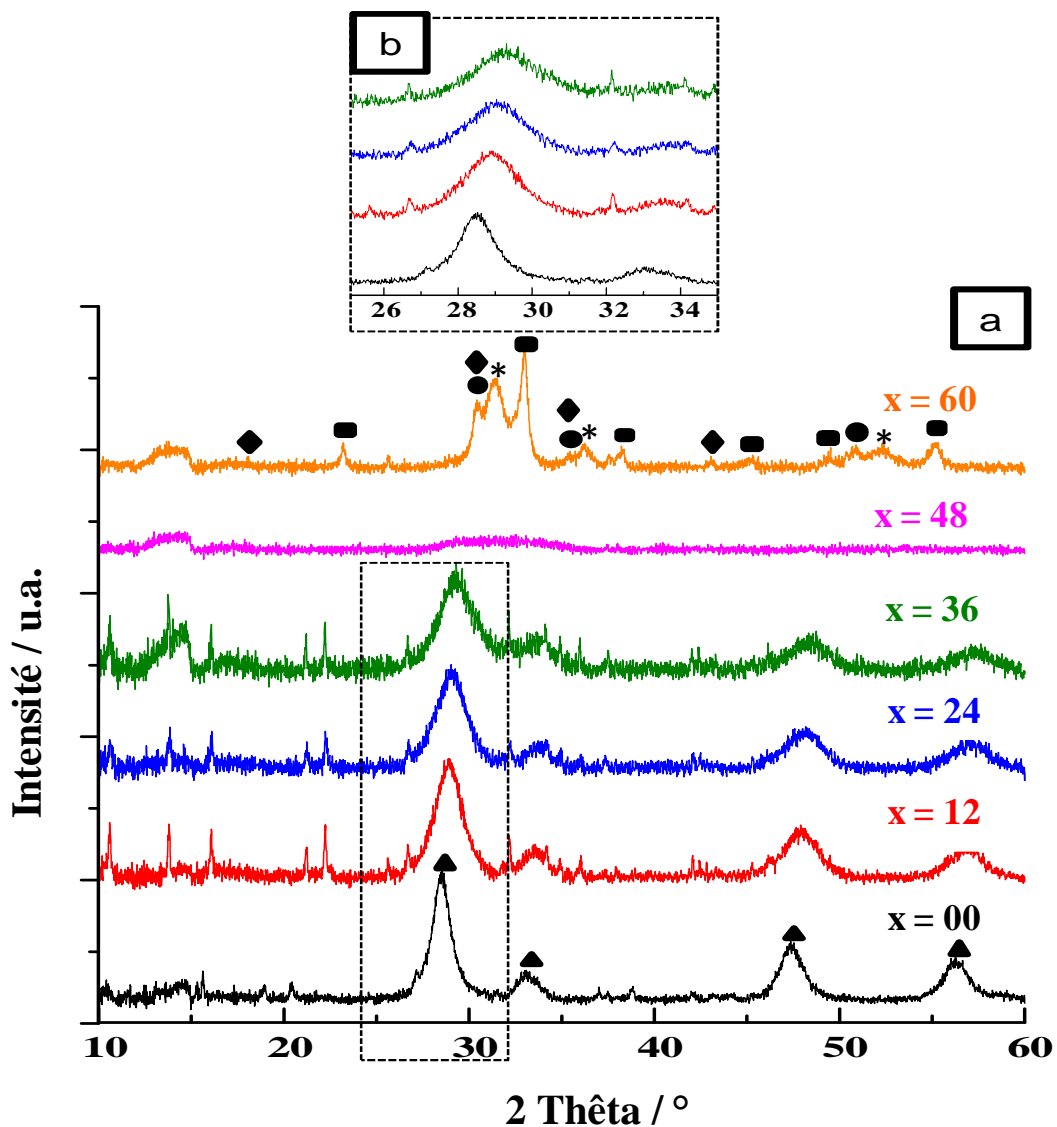


Figure III-11: Diffractogrammes des solides WZCM(x) traités par voie micro-onde

(▲: CeO₂; ■: Mn₂O₃; ◆: Mn₃O₄; ●: Mn_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8} et * phase inconnue)

Sur le diffractogramme RX de l'échantillon WZCM(60), on observe des raies de diffraction caractéristiques de plusieurs phases cristallographiques : (i) Bixbyite

Mn_2O_3 (PDF N° 00-041-1442), Mn_3O_4 (PDF N° 00-013-0162) et $Mn_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,8}$ (N° PDF 01-077-2157). Ainsi le traitement par voie micro-onde de ZCM(60) donne un diffractogramme très différent de celui obtenu après un traitement thermique pour lequel la phase Bixbyite Mn_2O_3 avait été obtenue.

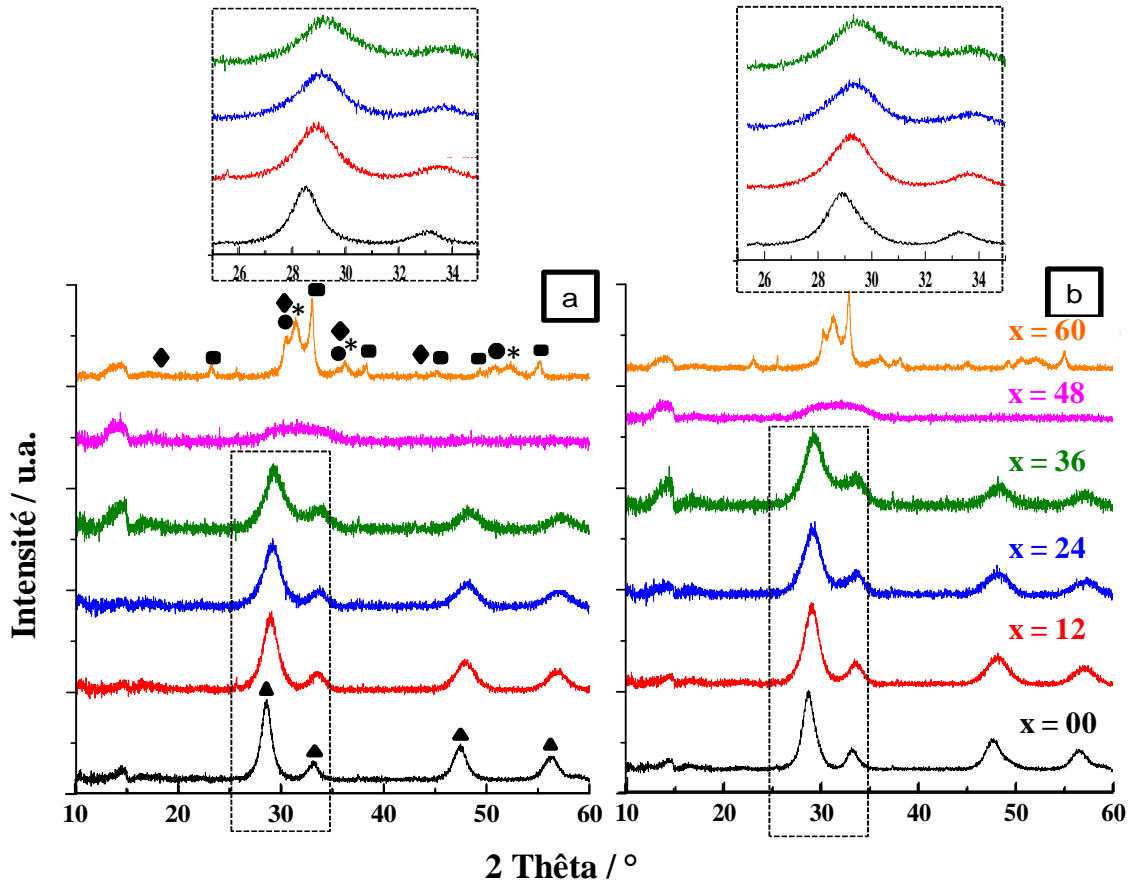


Figure III-12: Diffractogrammes des solides WZCM(x) calcinés sous air à 100°C (a) et à 400°C (b)

(▲: CeO_2 ; ■: Mn_2O_3 ; ◆: Mn_3O_4 ; ●: $Mn_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,8}$ et * phase inconnue)

L'analyse par DRX *in situ* en programmation de température et sous flux d'air a été réalisée sur tous les échantillons WZCM(x) de la température ambiante à 400°C qui est la température d'activation des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du 1-butanol. Les diffractogrammes RX des solides WZCM(x) traités à 100°C et 400°C sont montrés en Figure III-12. A 100°C (Figure III-12a), la perte d'eau et la décomposition des nitrates expliquent la disparition des pics fins attribués précédemment à des phases de nitrate de zirconium ou cérium hydraté. Pour les

solides WZCM(x) contenant du cérium, le paramètre de maille « a » de phase fluorine évolue peu (Tableau III-5). En revanche après un traitement à 400°C une diminution sensible de ce paramètre est observée (Tableau III-5). Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure incorporation des ions dans la solution solide.

Echantillon	Paramètre de maille « a » / Å		
	à 25°C	à 100°C	à 400°C
WZCM(00)	5,420	5,411	5,362
WZCM (12)	5,343	5,332	5,301
WZCM(24)	5,321	5,310	5,284
WZCM(36)	5,262	5,255	5,246
WZCM(48)	-	-	-
WZCM(60)	-	-	-

Tableau III-5: Paramètre de maille « a » des solides WZCM(x) calcinés à différentes températures.

En conclusion de cette étude, le traitement par voie micro-onde du gel Zr-Ce-Mn permet la formation d'une solution solide de type fluorine. Un traitement thermique supplémentaire à 100°C conduit à la décomposition de nitrates résiduels. Une augmentation de l'insertion d'ions Mn^{n+}/Zr^{4+} dans le réseau de la cérite est rendue possible par un traitement thermique à 400°C.

II .4 . Caractérisation texturale

II .4 .1 . Solides traités par voie thermique à 500°C

Dans le Tableau III-6 sont reportées les valeurs de la surface spécifique (S_{BET}), du volume total de pores (V_{poreux}) et du rayon moyen des pores (r_{pore}) obtenues à partir des courbes d'adsorption/désorption de diazote pour les différents solides ZCM(x) ainsi que la taille des cristallites.

L'ajout de manganèse au système Zr-Ce provoque une augmentation significative de la surface spécifique qui passe d'environ $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour

le solide ZCM(48) (Tableau III-6). Cette augmentation de la valeur de S_{BET} peut être associée à la diminution de la taille des cristallites observée par DRX. Rappelons qu'en l'absence de cérium les cristallites observées par DRX sont constitués de Mn_2O_3 . Bien que la taille de ces cristallites soit importante (30 nm), la surface spécifique demeure grande. Ce résultat peut s'expliquer par la contribution en surface de la zircone vraisemblablement amorphe. Des oxydes ternaires similaires de type Zr–Ce–Mn–O de composition $\text{Zr}_{0,3}\text{Ce}_{0,6}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ ont déjà été synthétisés par la méthode Sol-Gel en utilisant de l'acide citrique comme un agent chélatant [10, 11]. La surface spécifique obtenue après calcination à 500°C par ces auteurs était de l'ordre de $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En comparant cette valeur à celle que nous avons obtenue pour le solide ZCM(12) ($110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de composition proche, nous pouvons affirmer que notre méthode de synthèse favorise la formation de solides possédant de très grandes surfaces spécifiques et des nanoparticules d'oxydes (entre 1 et 5 nm).

Echantillon	$V_{\text{poreux}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$r_{\text{pore}} / \text{Å}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Taille de cristallites / nm
ZCM(00)	0,087	18	98	4,5
ZCM(12)	0,084	15	110	2,8
ZCM(24)	0,124	16	157	1,2
ZCM(36)	0,130	15	163	1,0
ZCM(48)	0,146	15	199	-
ZCM(60)	0,093	11	167	-

Tableau III-6: Caractéristiques texturales des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.

L'examen de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote liquide sur les solides fournit les premières indications sur la texture du solide. Toutes les isothermes d'adsorption des solides préparés répondent au type IV dans la classification de Boer [12] (Figure III-13).

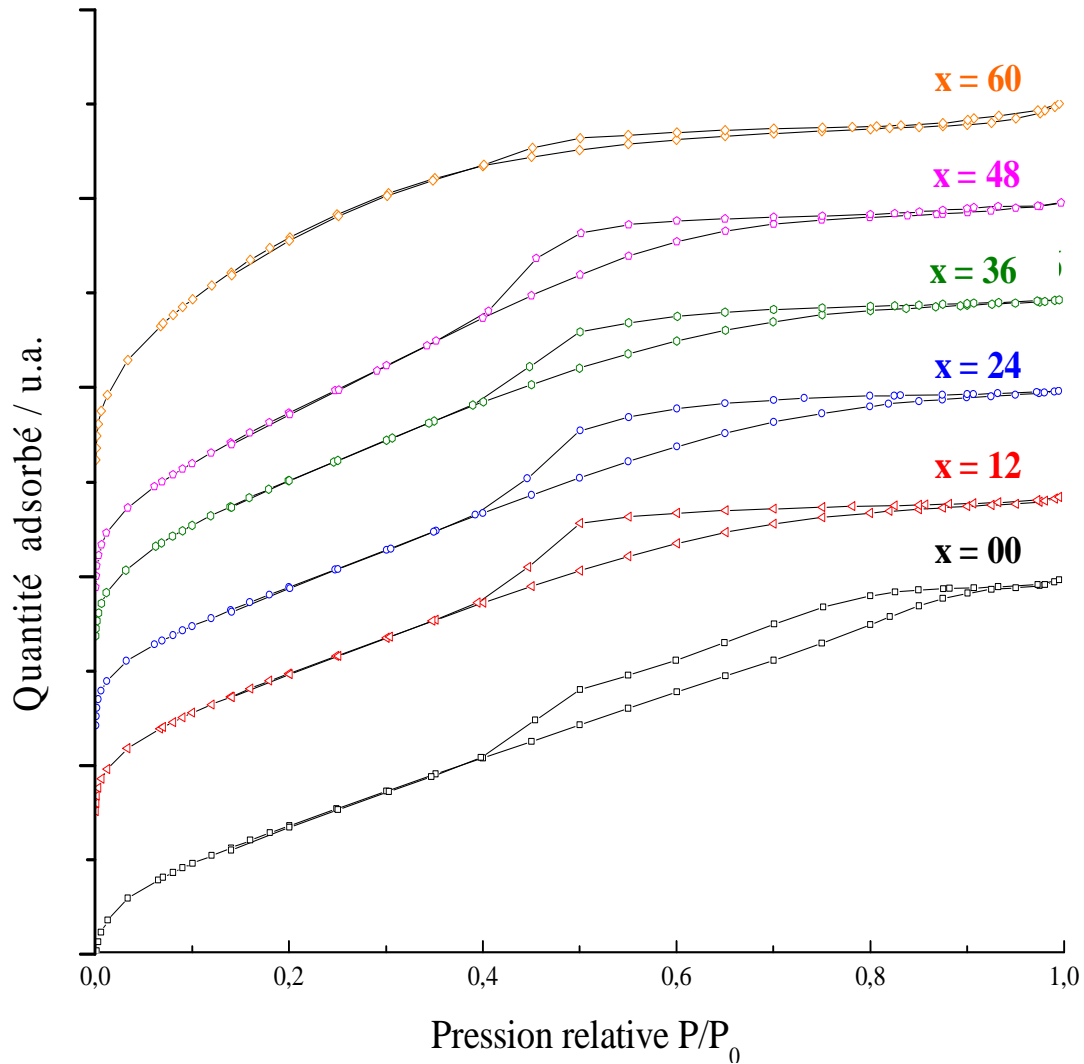


Figure III-13: Les isothermes d'adsorption-désorption des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.

Par ailleurs, la faible consommation d'azote à basse pression relative ($0 < P/P_0 < 0,1$) s'explique par l'absence de micropores. La courbe d'adsorption présente aussi une branche horizontale parallèle à l'axe des abscisses sur un large domaine, révélatrice d'une distribution homogène de taille des pores.

La boucle d'hystérésis est typique de la condensation capillaire dans les mésopores (Taille des pores comprise entre 20 et 500 Å) (Figure III-13).

L'étude des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote permet la détermination de la distribution de taille des mésopores. La Figure III-14 présentant le volume poreux en fonction des diamètres de pores des solides ZCM(x).

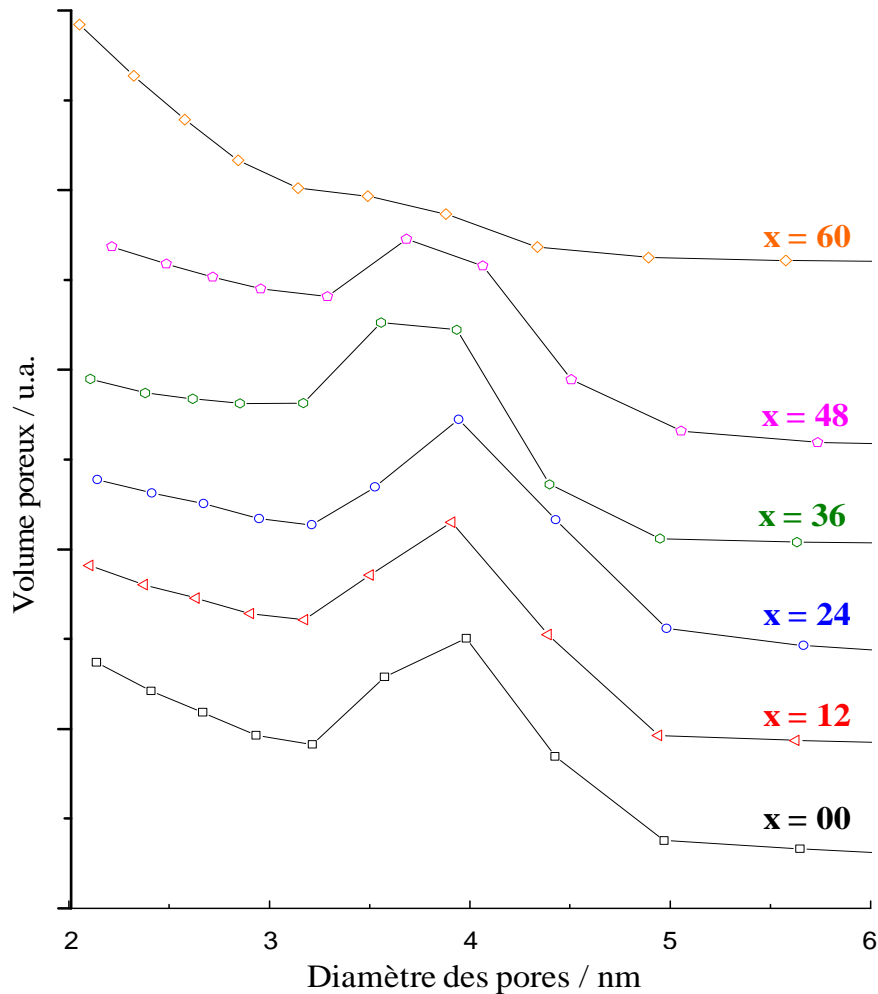


Figure III-14: Distribution poreuse des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.

On observe sur tous les échantillons la même distribution poreuse relativement étroite et centrée autour d'une valeur de 4 nm. Sur un oxyde de type $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ (préparé par la méthode de citrate) Fornasiero et al. [13] ont montré qu'une corrélation entre la surface BET et le rayon moyen de pore pouvait être faite. Une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ associée à un diamètre moyen des pores de 8 nm avait été obtenue. Dans notre cas la valeur de la surface spécifique est double et le diamètre est deux fois plus petit. Pour les oxydes de type $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ il semble donc bien y avoir une corrélation entre ces deux paramètres.

Le changement de la surface spécifique s'accompagne tout de même de la modification de la porosité du matériau. En effet l'ajout de manganèse provoque une

augmentation significative du volume poreux (Tableau III-6). Ce résultat peut s'expliquer par la diminution de la taille des cristallites qui doit engendrer une augmentation du volume poreux intra-granulaire.

En conclusion de cette étude nous observons que notre méthode de préparation favorise la formation d'oxydes de grande aire spécifique. En présence de Ce, l'ajout de Mn augmente le volume poreux et la surface spécifique du matériau. Des solides de distribution mésoporeuse (4 nm) sont obtenus après un traitement thermique à 500°C.

II.4.2. Solides traités par voie micro-onde

Le Tableau III-7 regroupe les données obtenues par adsorption/désorption d'azote des solides WZCM(x). La taille des cristallites observée par DRX est ajoutée dans le tableau.

Echantillon	Taille de cristallites / nm	V _{poreux} / cm ³ .g ⁻¹	r _{pore} / Å	S _{BET} / m ² .g ⁻¹
WZCM(00)	7,5	0,011	9,54	28
WZCM(12)	5,2	0,040	10,81	75
WZCM(24)	4,5	0,062	10,81	122
WZCM(36)	4,4	0,095	13,78	139
WZCM(48)	-	0,137	14,78	210
WZCM(60)	-*	0,109	22,04	100

Tableau III-7: Caractéristiques texturales des solides WZCM(x)

* Compte tenu de la complexité du mélange il n'est pas possible de déterminer la taille des cristallites

En comparaison avec le solide ZCM(00), la surface spécifique de WZCM(00) est relativement faible. Elle est d'ailleurs associée à une taille des cristallites plus importante. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les résultats de DRX qui ont suggéré l'absence de formation d'une solution solide Zr-Ce. Il est en effet bien connu que la cérine seule présente généralement une surface spécifique plus faible que

l'oxyde mixte Zr-Ce [14]. L'ajout de Mn provoque une augmentation de la surface spécifique en accord avec la diminution de la taille des cristallites. Ce résultat s'explique par l'insertion des ions Mn^{n+}/Zn^{4+} dans CeO_2 pour former une solution solide. La encore la formation d'une solution solide engendre un catalyseur dont la surface spécifique est plus grande que les oxydes simples [15]. Finalement en l'absence de Ce (WZCM(60)), la surface spécifique chute en raison de la formation des oxydes de manganèse simples ou mixte détectés par DRX.

La Figure III-15 présente l'évolution du volume poreux en fonction du diamètre des pores.

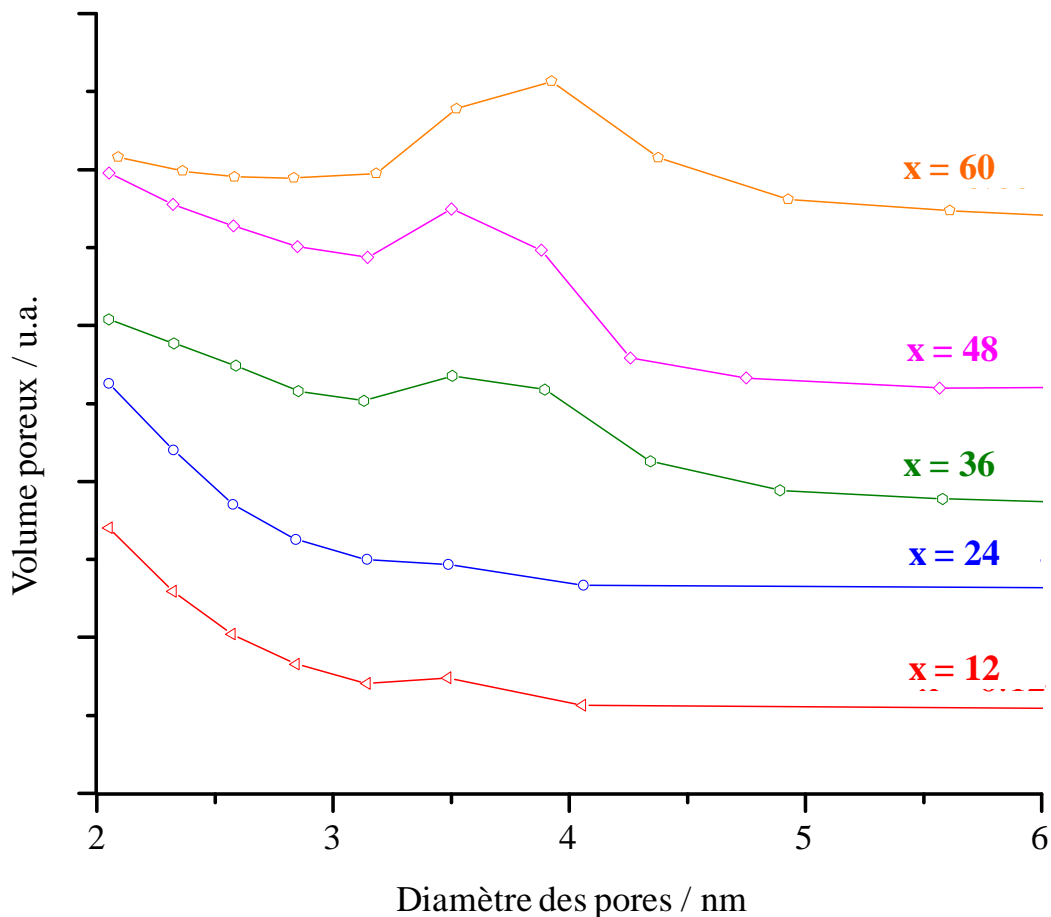


Figure III-15: La distribution poreuse des solides WZCM(x).

Pour les solides contenant du cérium la distribution poreuse (diamètre) est centrée autour de 3,5 nm. Cependant celle-ci est beaucoup plus étroite pour les solides

WZCM(36), WZCM(48) et ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la teneur en Mn. Pour l'échantillon WZCM(60) la distribution est plutôt centrée autour de 4 nm.

Les solides traités par voie micro-onde sont donc mésoporeux mais présentent des aires spécifiques moindres que pour les solides calcinés à 500°C.

II .5 . Caractérisation par Spectroscopie Raman

II .5 .1 . Étude Raman des solides traités par voie thermique à 500°C

Les spectres Raman des solides ZCM(x) traités par voie thermique sous air à 500°C sont représentés sur la Figure III-16.

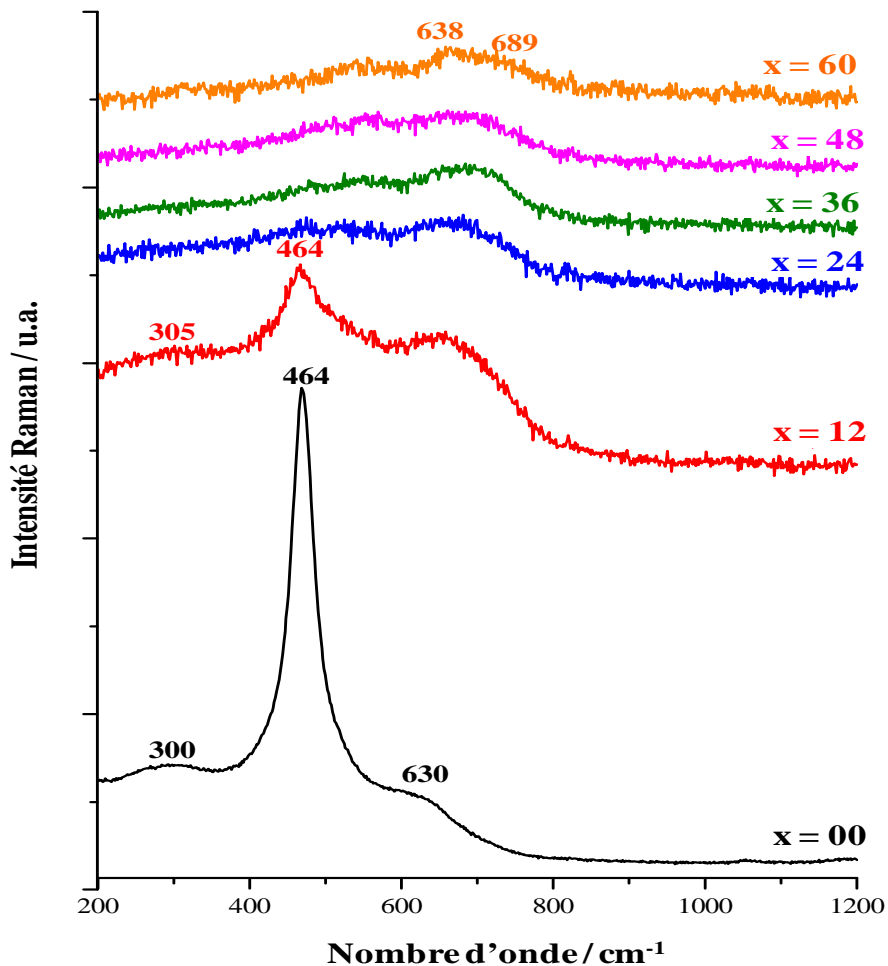


Figure III-16: Les spectres Raman des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.

Rappelons que pour la zirconite, généralement de symétrie monoclinique, 19 modes de vibration sont actifs en Raman [16]. Toutefois, ZrO_2 peut être stabilisée, par

l'ajout de très faibles teneurs en dopants, dans une structure de symétrie quadratique. Dans ce cas, six modes de vibration sont actifs en Raman : $A_{1g} + 3 E_g + 2 B_{1g}$ [17]. La cérite quant à elle, de structure cubique (type fluorine, groupe spatial $Fm\bar{3}m$), ne présente qu'un seul mode de vibration actif en Raman (F_{2g}) autour de 460 cm^{-1} due à la vibration symétrique O–Ce–O [18, 19]. Le spectre Raman de l'échantillon ZCM(00) présente un pic principal centré à 464 cm^{-1} , typique de la vibration F_{2g} active en Raman et qui est caractéristique de la structure cubique [20, 21]. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par DRX qui a révélé une structure de type fluorine. Une faible bande est également observée vers 305 cm^{-1} attribuée à une symétrie partielle $Fm\bar{3}m$ due à un déplacement des ions oxygène de leur site initial dans la structure fluorine [22, 23].

Le pic centré à 464 cm^{-1} s'élargit après introduction de quantités croissantes du manganèse jusqu'à une teneur de 24 % (ZCM(24)). Cet élargissement peut être dû à un désordre structural plus grand et donc à une amorphisation du solide étudié, observée par DRX. L'épaule dans la région $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ devient également plus intense avec l'augmentation de la quantité de manganèse. Ceci peut s'expliquer par la substitution d'ions Ce^{4+} par des ions de manganèse de degré d'oxydation inférieur à 4 (Mn^{3+} et Mn^{2+}) qui crée des lacunes anioniques. Pour le solide ZCM(60) nous observons dans la région autour de 700 cm^{-1} , deux pics d'intensités très faibles à 638 cm^{-1} et 689 cm^{-1} . D'après la littérature ces pics Raman sont caractéristiques de la phase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [24] et corroborent ainsi bien les résultats DRX.

II .5 .2 . Étude Raman des solides traités par voie micro-onde

Les spectres Raman des solides WZCM(x) sont représentés sur la Figure III-17. Le spectre Raman du solide WZCM(00) présente un pic intense à 460 cm^{-1} typique du mode de vibration F_{2g} caractéristique de la structure cubique de type fluorine en

accord avec les travaux de D. Terribile et al [25]. Il est à noter que tous les spectres Raman de type Zr-Ce-Mn présentent deux pics faibles à 313 et 371 cm^{-1} et un pic très intense à 656 cm^{-1} caractéristiques de Mn_3O_4 [26]. Cependant, cette observation n'exclut pas la présence d'autres phases résiduelles de MnO_x comme MnO_2 qui est inactif en Raman et Mn_2O_3 ainsi que MnO qui présentent tous les deux de très faibles signaux Raman [27].

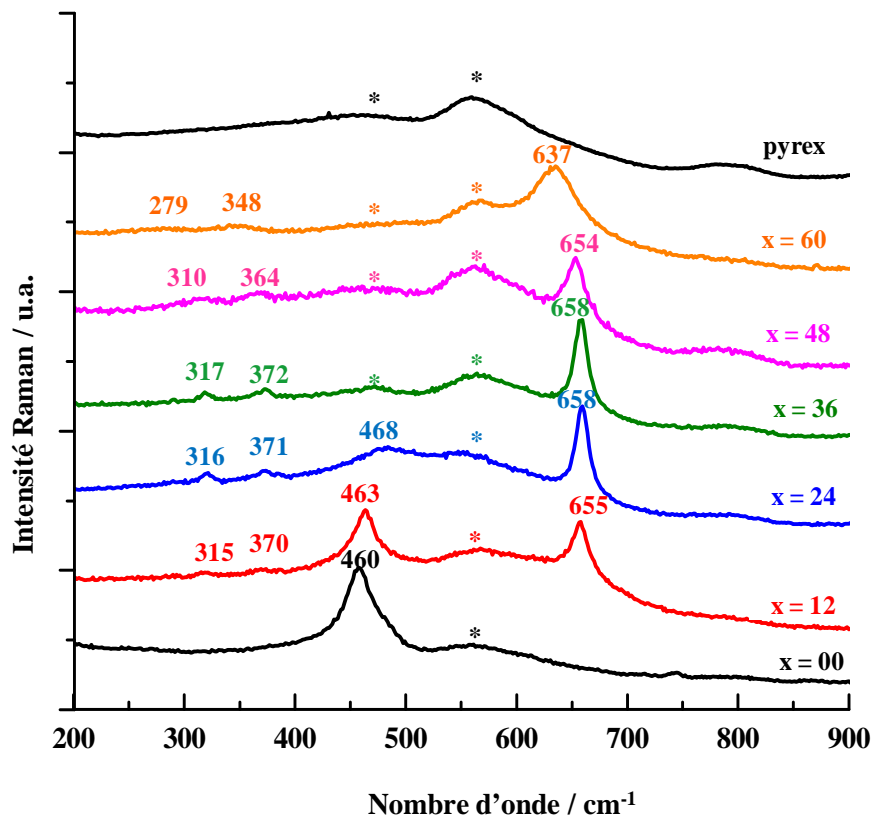


Figure III-17: Les spectres Raman des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes.

Pour les échantillons pauvres en Mn ($x = 12$ et 24) la présence d'un pic intense respectivement à 463 et 468 cm^{-1} atteste de la présence d'une solution cubique de type fluorine. Le déplacement vers un nombre d'onde plus important avec la teneur en Mn est en accord avec la diminution du paramètre de maille « a » suggérant l'incorporation plus importante de cations Mn^{n+} dans le réseau Zr-Ce-O. On observe sur le spectre Raman de WZCM(60) une raie très intense à 637 cm^{-1} dont il est pour l'instant difficile d'en attribuer une quelconque assignation.

Les spectres Raman des solides WZCM(x) calcinés à 400°C ayant vu un traitement micro-ondes sont représentés sur la Figure III-18.

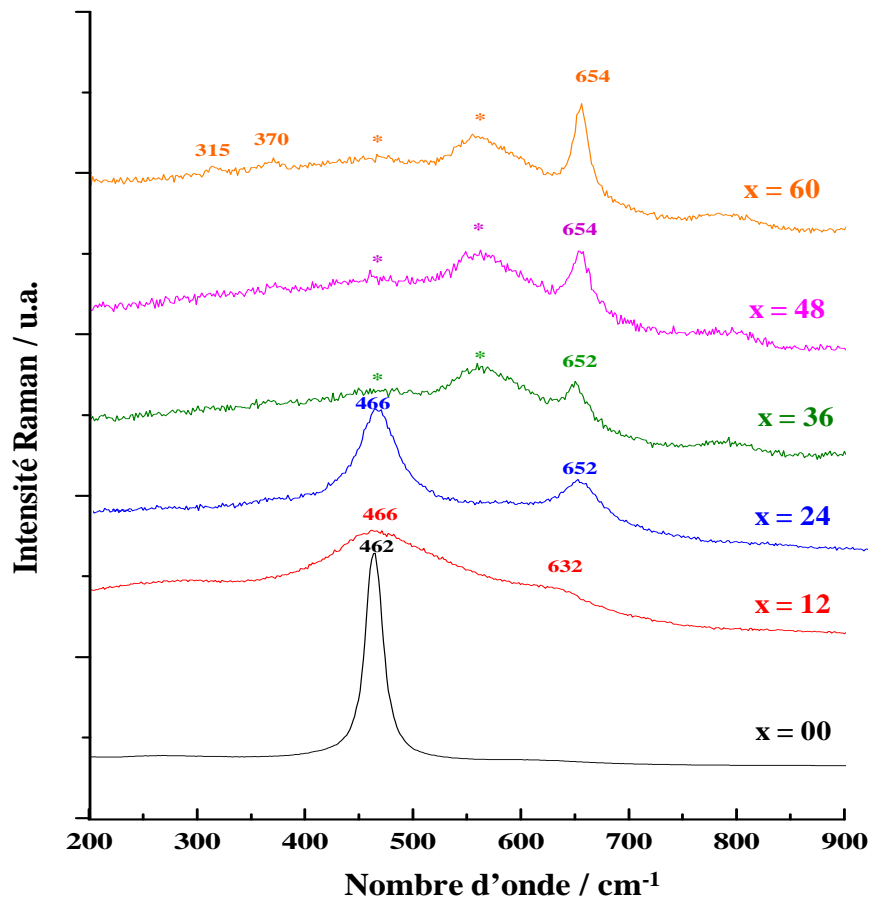


Figure III-18: Spectres Raman des solides WZCM(x) calcinés sous air à 400°C

Le spectre Raman de l'échantillon WZCM(00) est similaire au précédent présentant une raie unique à 462 cm⁻¹ typique de la vibration F_{2g} active en Raman et qui est caractéristique de la structure cubique [20, 21]. L'ajout de Mn WZCM(12) conduit à un spectre Raman présentant 3 raies à 300, 466 et 632 cm⁻¹ en accord avec celui obtenu pour le solide Zr_{0,3}Ce_{0,6}Mn_{0,1}O_x par L. Jia et al. [28]. Ces auteurs rapportent trois raies à 300,2; 473,8 et 620 cm⁻¹ caractéristiques d'une solution solide Zr–Ce–Mn–O de symétrie tétragonale. Le spectre Raman de WZCM(24) présente lui aussi 3 pics à 350, 448 et 634 cm⁻¹ dont leur assignation n'a pas été rendue possible. Les 3 autres spectres Raman ne mettent en évidence que les raies caractéristiques de l'oxyde Mn₃O₄.

La spectroscopie Raman permet donc de mettre en évidence la présence de particules de Mn_3O_4 en deçà de la limite de détection par la spectroscopie de diffraction par les rayons X sur les échantillons à base de Zr-Ce-Mn. L'activation des catalyseurs à $400^\circ C$ permet l'élimination de Mn_3O_4 pour les échantillons pauvres en Mn laissant apparaître des profils de solution solide. Pour les échantillons riches en manganèse, Mn_3O_4 est encore détectable.

II.6. Étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

II.6.1. Étude IR des solides traités par voie thermique à $500^\circ C$

La Figure III-19 représente les spectres IR-TF obtenus sur les solides ZCM(x) calcinés sous air à $500^\circ C$.

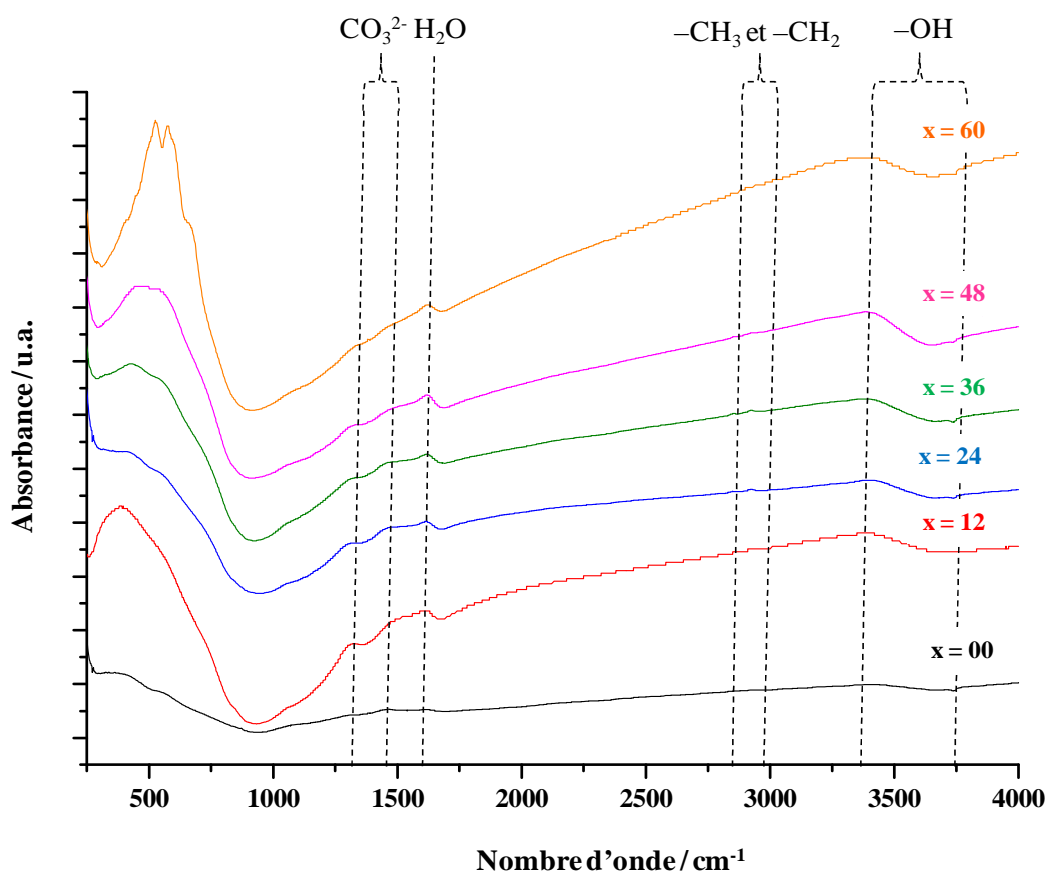


Figure III-19: Spectres IR-TF des solides ZCM(x)

Tous les spectres IR-TF, exception faite de ZCM(60) présentent des bandes communes que nous allons décrire. Les bandes à 3750 et 3411 cm^{-1} correspondent à

des groupements $-OH$. Celles données à 2923 et 2853 cm^{-1} correspondant à des élongations de groupements $-CH_3$ et $-CH_2$. Quant à la bande à 1622 cm^{-1} , elle a été attribuée à la vibration de déformation de l'eau adsorbée à la surface du solide. Les bandes à 1455 et 1327 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations d'élongations asymétriques de carbonates (CO_3^{2-}) adsorbés à la surface du matériau [29]. Concernant les larges bandes qui se trouvent dans le domaine de nombre d'ondes entre 400 et 700 cm^{-1} , ils correspondent à la vibration d'élongation de $Ce-O$, confirmant la formation de la structure de type cerianite [30].

Un agrandissement réalisé sur un domaine de nombre d'ondes allant de 400 à 700 cm^{-1} pour l'échantillon de ZCM(60) permet de mieux observer les bandes caractéristiques des oxydes présents (Figure III-20).

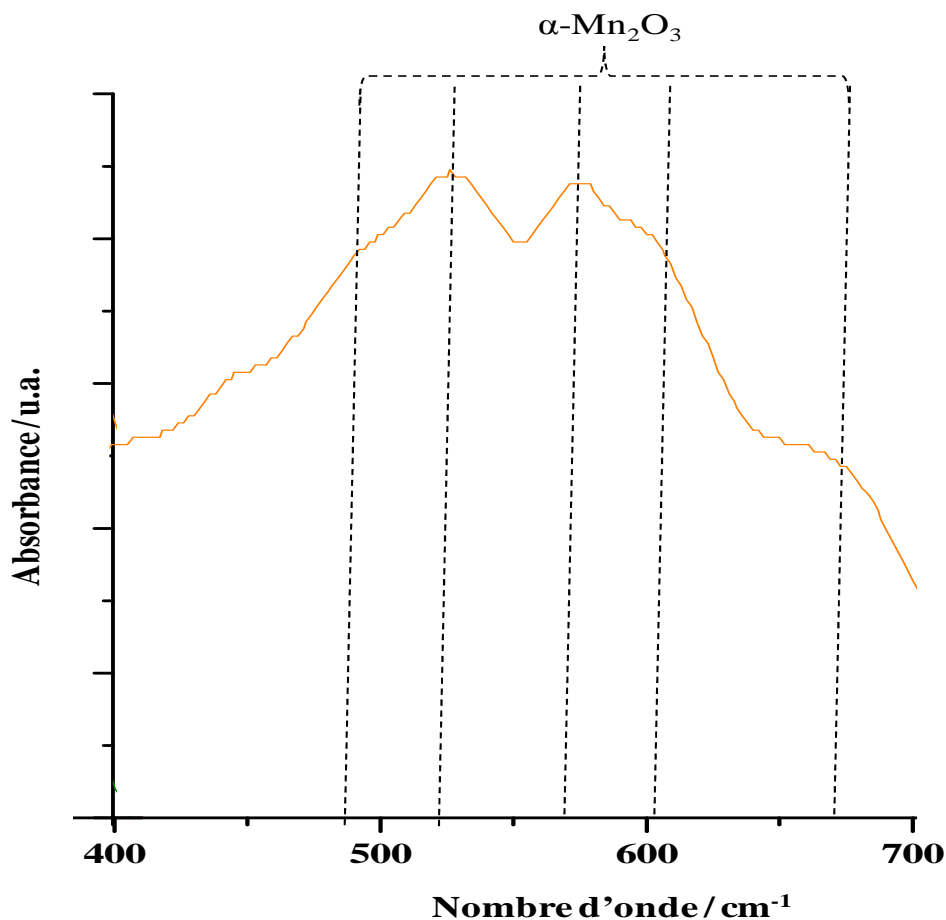


Figure III-20: Spectre IR-TF de l'échantillon ZCM(60)

Des bandes positionnées à 666, 603, 572, 522, 494 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase Bixbyite ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) [31] en accord avec les résultats de DRX.

II.6.2. Étude IR des solides traités par voie micro-onde

La Figure III-21 représente les spectres IR-TF obtenus pour les solides WZCM(x). Nous observons les mêmes bandes que celles obtenues pour les solides ZCM(x). La seule différence concerne la présence d'une bande très fine à 1384 cm^{-1} qui est caractéristique de la présence de nitrates dans le solide [32]. Ce résultat est logique puisque nous avons observé par DRX la présence d'une phase incluant des nitrates.

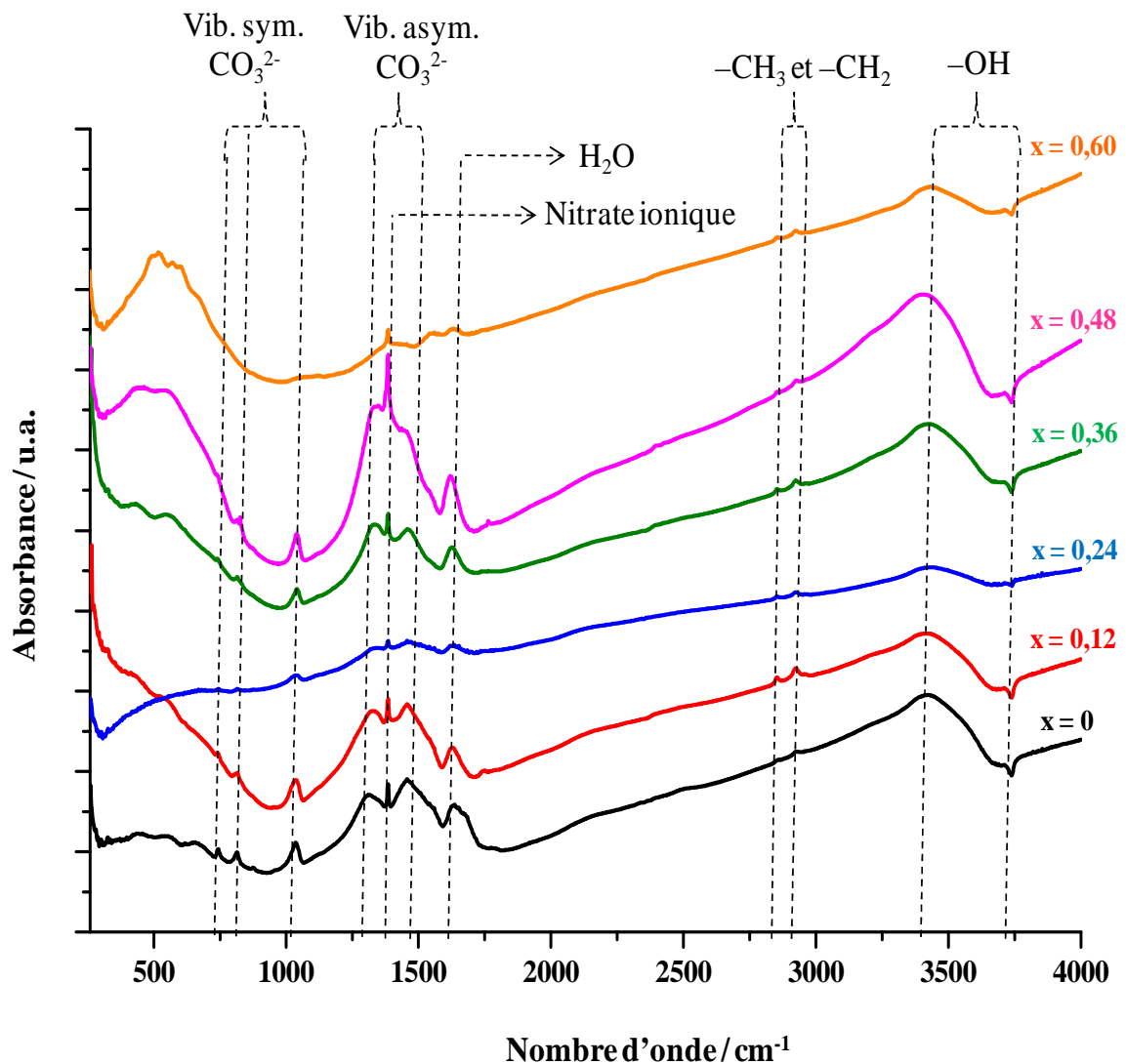


Figure III-21: Spectres IR-TF des solides WZCM(x)

Un agrandissement réalisé sur la région spectrale de 400 à 700 cm^{-1} pour l'échantillon de WZCM(60) confirme également la présence de la phase Bixbyite ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) mise en évidence par DRX (Figure III-22). En revanche il n'a pas été possible d'identifier l'oxyde Mn_3O_4 , phase clairement visible par DRX et spectroscopie Raman.

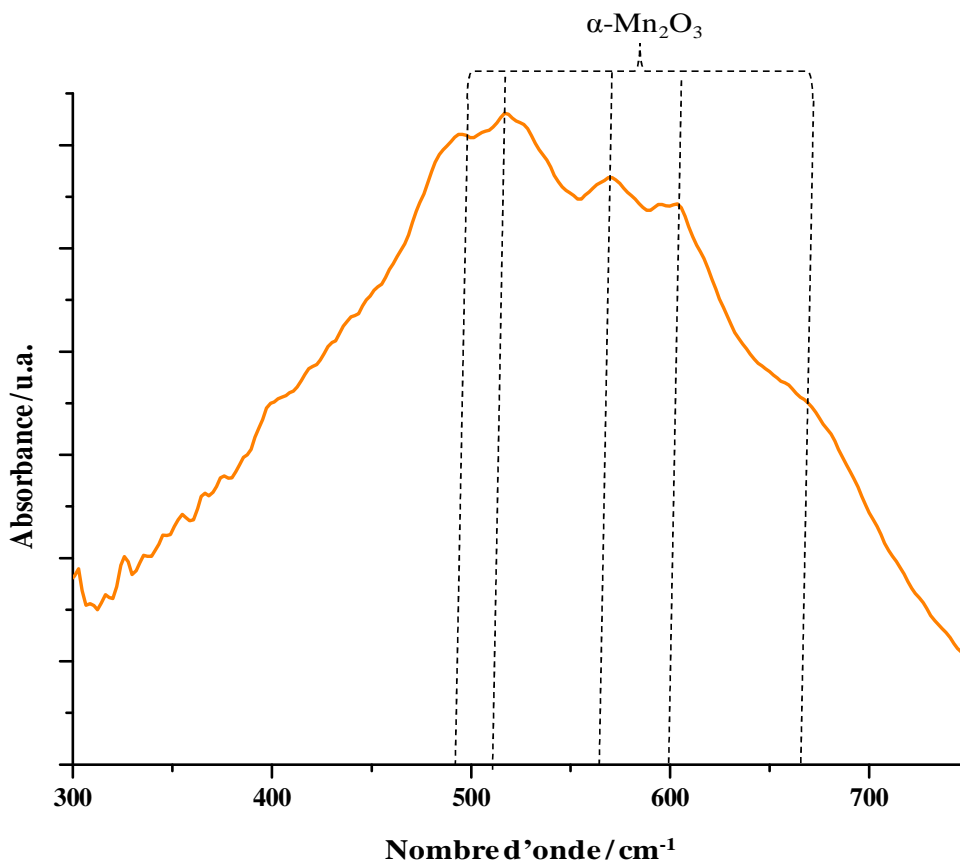


Figure III-22: Spectre IR-TF de l'échantillon WZCM(60).

II.7. Étude de la réductibilité par réduction en température programmée (RTP) sous H_2

II.7.1. Étude des solides traités par voie thermique à 500°C

Les analyses RTP sous H_2 des solides ZCM(x) préalablement calcinés sous air à 500°C ont été réalisées de la température ambiante à 900°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, sous un mélange de 5% d' H_2 dilué dans l'argon (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les profils RTP obtenus pour chacun des solides sont donnés sur la Figure III-23.

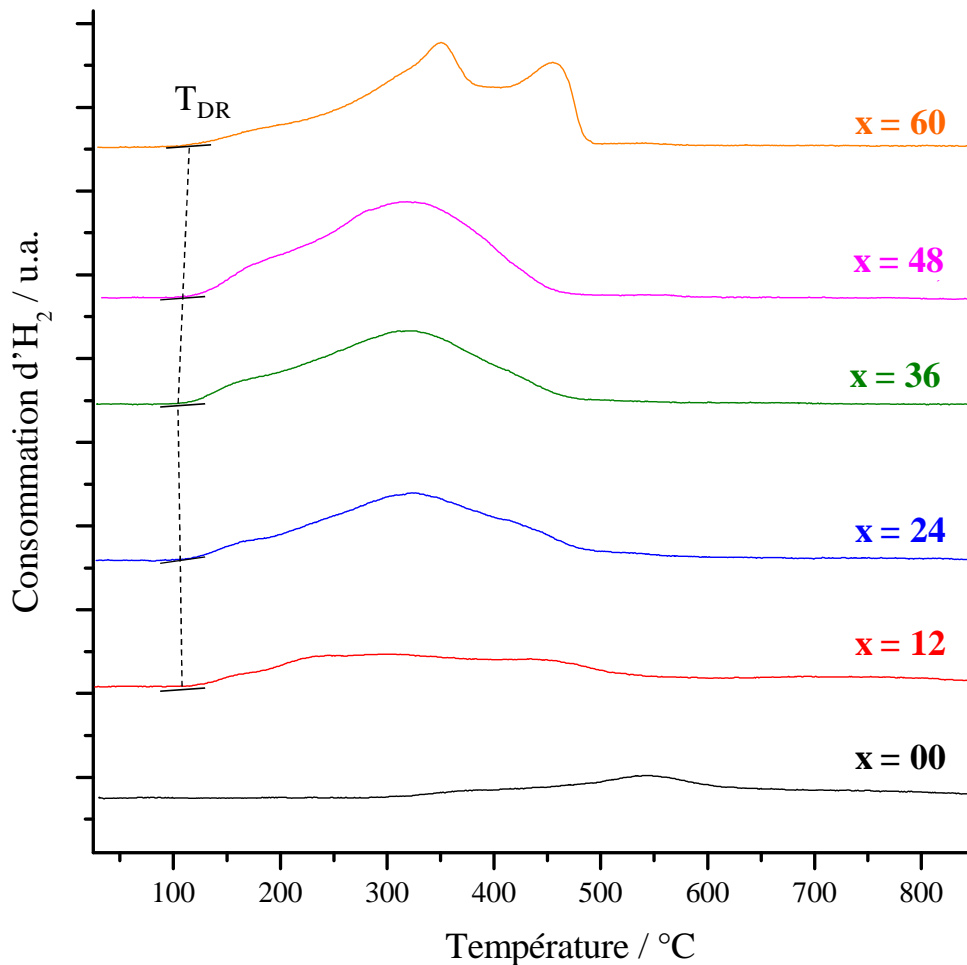


Figure III-23: Profils RTP des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C

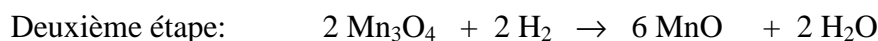
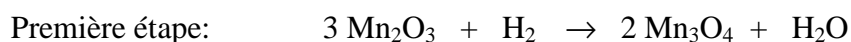
(T_{DR} : Température de début de réduction).

La réductibilité de la cérine a été largement étudiée par RTP utilisant H_2 comme gaz réducteur. Deux pics de réduction sont classiquement observés [33, 34]. Le premier situé à basse température ($500^\circ C$) est attribué à la réduction de la cérine en surface tandis que le deuxième situé à plus haute température ($800^\circ C$) est caractéristique de la réduction du cœur du matériau. La réductibilité des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ a également été étudiée par RTP sous H_2 [35, 36]. Une promotion de la réduction de la cérine à plus basse température est constatée et un seul pic voire 2 pics sont généralement observés selon l'aire spécifique du matériau. Nous observons ce dernier résultat dans le cas de l'échantillon ZCM(00) (Figure III-23) en accord avec la formation d'une solution solide oxyde contenant du Zr et du Ce. La réduction de

l'oxyde débute à 280°C (Tableau III-8) et un pic unique attribué à la réduction simultanée de la surface et du cœur du matériau est observé vers 540°C. Toutefois on remarque un petit épaulement vers 370°C qui pourrait être attribué à la réduction d'une petite fraction de CeO₂ pur non incorporé dans la solution solide [37].

L'introduction du manganèse dans le système Zr-Ce-O provoque une augmentation importante de la quantité d'hydrogène consommé, cette dernière augmentant avec la quantité de Mn dans l'échantillon (Tableau III-8). La réduction des oxydes contenant du Mn commence à plus basse température. Ce résultat s'explique par la réduction des espèces de manganèse qui a lieu à plus basse température [7]. La température de début de réduction (TDR) est ainsi inférieure à 100°C pour tous les échantillons contenant du manganèse. En détaillant ces données on peut s'apercevoir que la TDR passe par un minimum pour l'échantillon ZCM(36) (Tableau III-8 et Figure III-23). La même tendance a été observée par Zou et al. [38] sur des matériaux mésoporeux MnO_x-CeO₂. Ces auteurs ont montré que pour un rapport atomique Mn/Ce de 0,67 la température de début de réduction était minimale et la mobilité d'oxygène était accrue.

Seule l'analyse RTP de ZCM(60) (Figure III-23) révèle clairement deux étapes de consommation de dihydrogène distinctes à 351°C et 454°C. Si on admet que l'état d'oxydation final des espèces de manganèse est de (+II) et que Mn₂O₃ est l'oxyde de manganèse majoritaire dans le solide ZCM(60) (voir analyse DRX), on pourrait proposer que ces deux étapes soient dues à la réduction successive de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ (pic à basse température) et Mn₃O₄ en MnO (pic à haute température) selon les réactions suivantes:



Mais dans notre cas le rapport d'intensité entre les deux pics de 1:2 n'est pas respecté. Ainsi l'attribution des différents pics observés dans le profil TPR n'est pas simple. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier et de comparer les valeurs de consommation totale de dihydrogène dans le but de déterminer un nombre d'oxydation moyen du manganèse (voir chapitre II, partie I.7) dans les différentes solides ZCM(x) synthétisés (Tableau III-8). Nous avons fait l'hypothèse que la réduction de ou des oxydes de manganèse allait jusqu'à MnO (Mn^{2+}), que les ions Zr^{4+} ne se réduisaient pas et que le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} demeurerait inchangé (référence ZCM(00)). Le nombre d'oxydation moyen (N.O.M) du manganèse pour ZCM(60) est de 3, en accord avec l'analyse DRX qui a conduit à l'identification de Mn_2O_3 (Mn^{3+}). Pour tous les autres solides le N.O.M est supérieur à 3. Ce résultat suggère la présence de manganèse dans deux degrés d'oxydation +III et +IV pour les solides Zr–Ce–Mn.

Echantillon	Consommation d' H_2 en / $\mu mol.g^{-1}$	Nombre d'oxydation moyen de Mn	Température de début de réduction
$Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$	957	-	280
$Zr_{0,4}Ce_{0,48}Mn_{0,12}O_2$	1700	3,8	93
$Zr_{0,4}Ce_{0,36}Mn_{0,24}O_2$	2423	3,7	82
$Zr_{0,4}Ce_{0,24}Mn_{0,36}O_2$	2880	3,4	80
$Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$	3467	3,2	90
$Zr_{0,4}Mn_{0,6}O_2$	3579	3,0	86

Tableau III-8: consommation d' H_2 , Température de début de réduction et Nombre d'oxydation moyen de Mn des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.

Lorsque la quantité de manganèse diminue la proportion de Mn^{4+} dans l'échantillon augmente. Pour les échantillons ZCM(12) et ZCM(24), le manganèse est principalement sous la forme de Mn^{4+} (N.O.M. = 3,8 et 3,7 respectivement).

II.7.2. Étude des solides traités par voie micro-onde

La Figure III-24 reprend les profils RTP-H₂ obtenus pour les solides WZCM(x) non calcinés à 400°C. Rappelons que l'analyse DRX de ces solides a révélé qu'en l'absence de Mn, la solution solide Zr-Ce ne semble pas être formée et que l'ajout de Mn conduit à la formation probable d'une solution solide Zr-Ce-Mn. L'analyse Raman indique la formation de la phase Mn₃O₄ pour les tous les échantillons contenant les 3 éléments métalliques.

Sur le tracé RTP-H₂ de WZCM(00), la consommation d'hydrogène débute à 283°C avec un pic principal à 538°C et un pic plus large à plus haute température (centrée sur 750°C). Ces deux pics sont attribués à la réduction en surface et dans le cœur de la cérine, confirmant ainsi l'absence d'une solution solide Zr-Ce (pas de pic de réduction unique comme observé précédemment pour ZCM(00)). Les solides WZCM(12) et WZCM(24) présentent des profils de réduction RTP-H₂ relativement similaires, constitués d'une enveloppe composée d'un épaulement suivi d'un pic, l'augmentation de la teneur du manganèse faisant glisser le pic à de plus basses températures (de 285 à 275°C pour WZCM(12) et WZCM(24) respectivement). Compte tenu des résultats des caractérisations DRX et Raman, la présence de ces pics pourrait s'expliquer par la réduction de Mn₃O₄ en MnO et des espèces de Mn en solution solide avec Ce/Zr. Les tracés RTP-H₂ de WZCM(36) et WZCM(48) sont assez similaires à ceux précédemment observés. L'épaulement et le pic fusionne pour former un pic relativement asymétrique centré à 272°C pour WZCM(36) et 267°C WZCM(48). Ce résultat peut s'expliquer par des proportions différentes de phase. En effet la quantité de Mn qui forme avec Ce la solution augmente avec la teneur en Mn (DRX) probablement au détriment de Mn₃O₄ qui devient minoritaire. Un profil identique a été obtenu par Picasso et al. [7]. Ces auteurs ont observé deux pics

positionnés à 260–330 °C et 320–380 °C lors de l'étude RTP de solides $Ce_xMn_yO_2$. Le pic le plus intense à plus basse température est déplacé vers les hautes températures lorsque la quantité de Mn augmente dans l'échantillon. Le rapport d'intensité du premier pic sur celui du deuxième augmente avec l'augmentation de la teneur en Mn, indiquant que plus d'espèces de manganèse sont dans des degrés d'oxydation plus élevés.

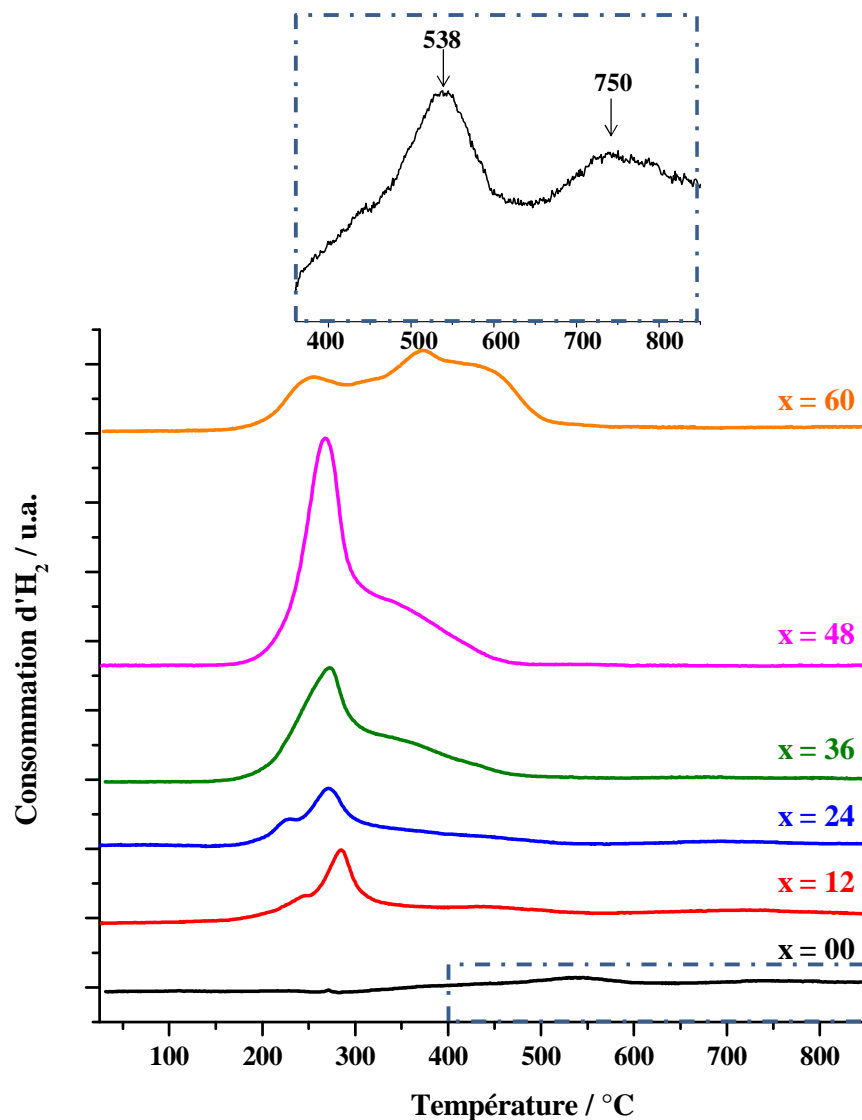


Figure III-24: Profils RTP des solides WZCM(x) traités par voie micro-ondes.

Finalement, l'analyse du solide WZCM(60) révèle un profil RTP-H₂ global très différent. Celui-ci peut s'expliquer par la présence d'un mélange d'oxydes de manganèse (Mn₂O₃ et Mn₃O₄) observés par DRX et Raman. La première enveloppe

est composée d'un seul pic à 255°C, tandis que l'on observe un pic centré à 374°C et un épaulement à 430°C lors de la deuxième étape de réduction.

Les consommations d'hydrogène et les N.O.M. résultant sont regroupés dans le Tableau III-9. Le N.O.M pour les solides contenant du cérium augmente avec la teneur en Mn. Ce résultat est cohérent avec une présence croissante de Mn^{4+} dans la solution solide Ce-Mn. Le N.O.M. supérieur à 3 fait état de la présence probable d'un mélange de Mn^{2+} (Mn_3O_4), Mn^{3+} (Mn_3O_4) et Mn^{4+} (solution solide : substitution de Ce^{4+} par Mn^{4+}).

Les profils RTP- H_2 des solides WZCM(x) calcinés à 400°C sont représentés sur la Figure III-25.

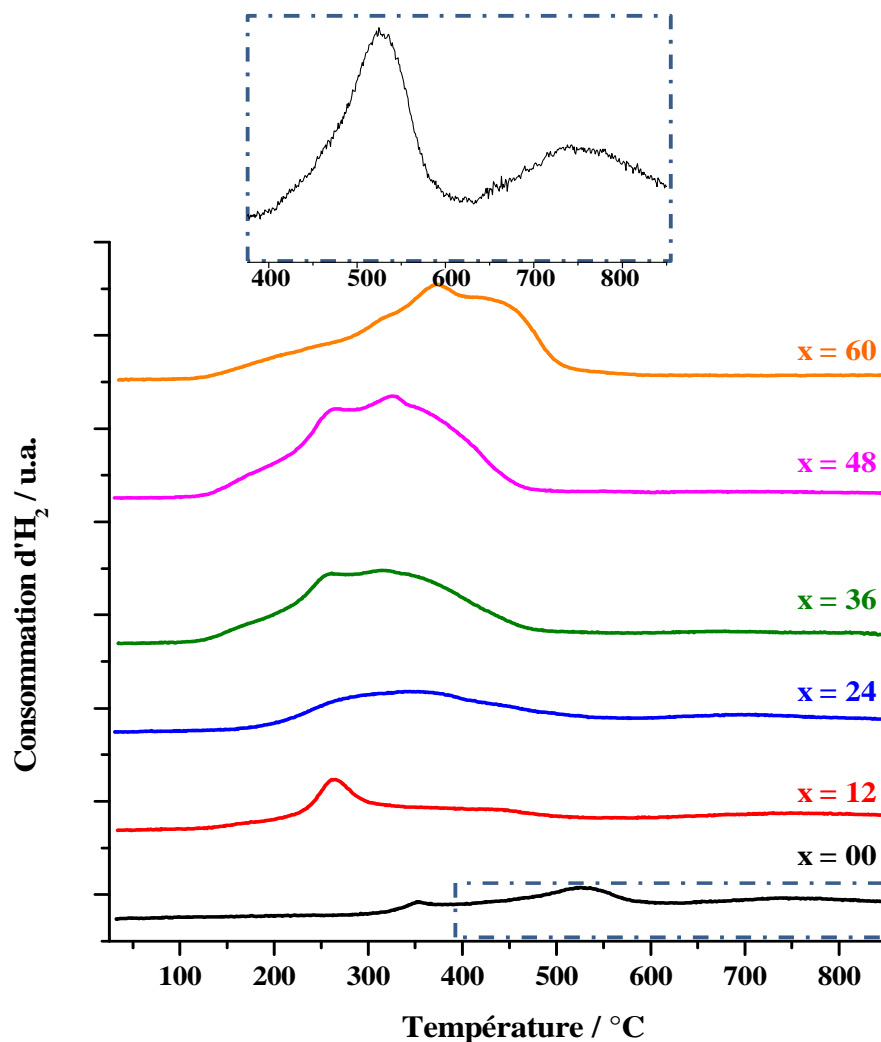


Figure III-25: Profils RTP des solides WZCM(x) calcinés sous air à 400°C..

La comparaison avec les tracés des solides traités seulement par voie micro-onde (Figure III-24) révèle :

- (i) que tous les profils RTP-H₂ exception faite de WZCM(00) sont profondément modifiés ;
- (ii) qu'une similitude de ces profils avec ceux obtenus pour les solides ZCM(x) calcinés à 500°C est observée.

En effet la température de début de réduction est beaucoup plus basse pour les WZCM(x) calcinés à 400°C. Ce résultat confirme que le traitement à 400°C des échantillons WZCM(x) conduit à la formation d'une solution solide Zr-Ce-Mn. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la quantité de Mn dans l'échantillon est importante. A noter que le N.O.M. reste relativement constant quelle que soit la composition de l'échantillon et est compris entre 2,9 et 3,4.

Echantillon	Consommation d'H ₂ en / $\mu\text{mol.g}^{-1}$		Nombre d'oxydation moyen du Mn	
	-	Calciné à 400°C	-	Calciné à 400°C
WZCM(00)	328	492	-	-
WZCM(12)	1238	1034	-	-
WZCM(24)	1553	1294	3,3	2,9
WZCM(36)	2795	2460	3,7	3,3
WZCM(48)	4189	3483	3,8	3,4
WZCM(60)	3582	3484	3,2	3,2

Tableau III-9: consommation d'H₂ et nombre d'oxydation moyen du Mn obtenus pour les solides WZCM(x) et WZCM(x) calcinés à 400°C

II .8 . Étude de la désorption d'ammoniac en température programmée

Dans le but de caractériser la quantité de sites acides de nos solides nous avons utilisé la désorption de l'ammoniac en température programmée (DTP-NH₃). Pour étudier la désorption en température programmée de NH₃, nous avons suivi la

séquence suivante (voir chapitre II, paragraphe I.8): i) prétraitement sous hélium de la température ambiante à 400°C pendant une heure (10°C.min⁻¹), suivi d'un refroidissement à 100°C toujours sous flux d'hélium et l'adsorption d'ammoniac (10% NH₃/He, 30 mL.min⁻¹) est entreprise à cette température pendant 30 minutes. ii) après évacuation de l'excès de NH₃ effectué sous flux d'hélium (50 mL.min⁻¹) pendant 3 heures, l'échantillon est chauffé de 100 à 1000°C (10°C.min⁻¹) sous d'hélium (30 mL.min⁻¹) pour réaliser la désorption en température programmée de l'ammoniac adsorbé.

La Figure III-26 montre les profils de thermodésorption de NH₃ pour les solides Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO₂ calcinés par voie classique sous air à 500°C.

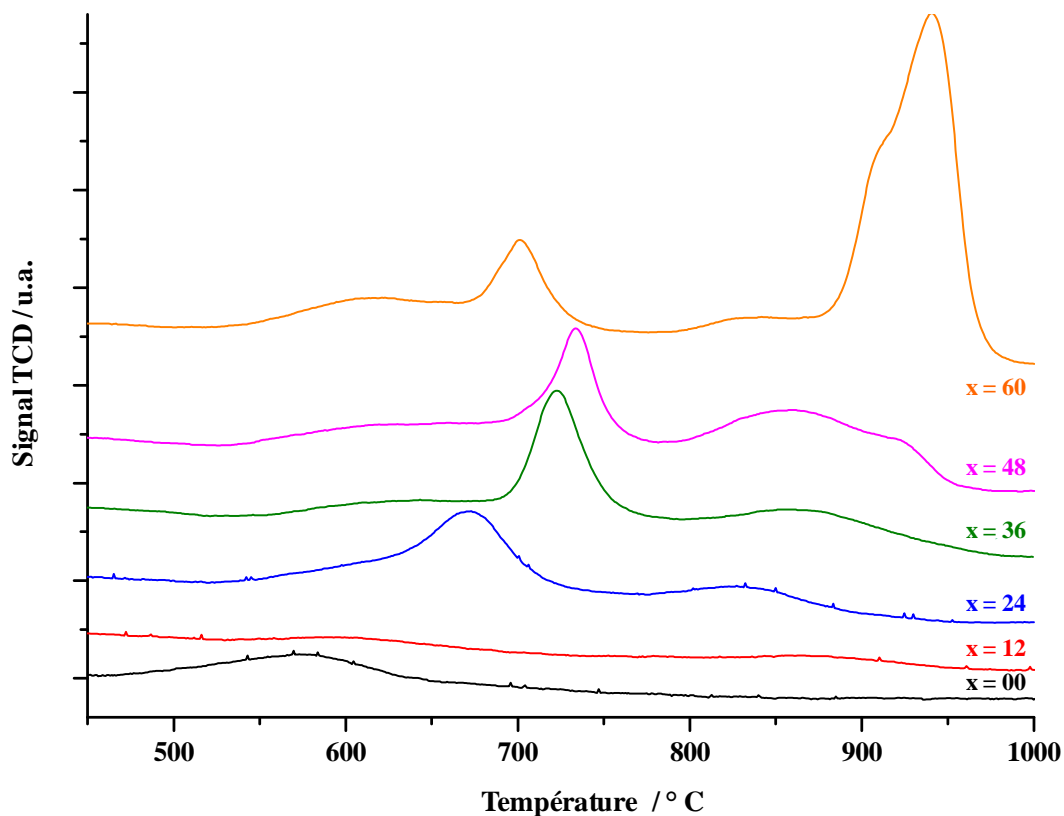


Figure III-26: Profils DTP-NH₃ des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C

L'évaluation de la quantité de sites acides ne tient compte que des sites libérés à une température maximale de 500 °C qui est la température de calcination des solides ZCM(x). Ainsi, s'il existe des sites acides plus forts, ceux-ci sont encore neutralisés et

ne sont pas quantifiés. Les acidités de chaque solide ont ainsi été comparées. La désorption d'ammoniac a été suivie par spectrométrie de masse en enregistrant les signaux des fragments $m/e = 4; 12; 14; 16; 17; 18; 28; 32$ et 44 . Le profil des signaux de NH_3 corrigés ($m/e = (17) - 0,23*(18)$) enregistrés sur les différents solides est représenté sur la Figure III-27. La quantification des sites acides s'est faite en intégrant chaque pic de désorption ; les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau III-10.

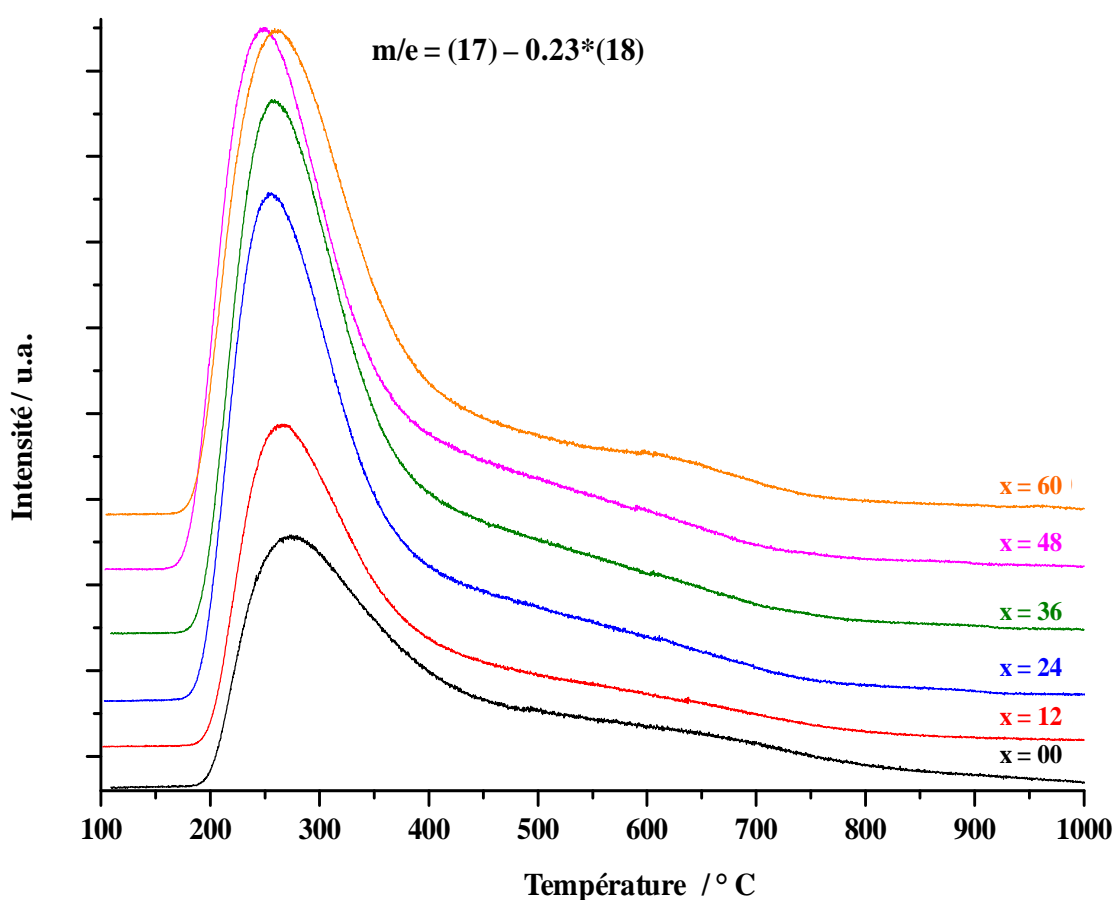


Figure III-27: TPD de NH_3 suivies par spectroscopie de masse des solides $\text{ZCM}(x)$.

Les profils des courbes enregistrées sur les différents solides ne présentent qu'un seul pic de désorption. Les températures du maximum de désorption de NH_3 varient de 250 à 275°C montrant que les solides possèdent des sites acides faibles. Au regard des résultats présentés dans le Tableau III-10, on constate que plus la teneur en manganèse est élevée, plus le volume d'ammoniac désorbé durant l'expérience est

important. En d'autres termes, la quantité de sites acides à la surface des solides ZCM(x) s'accroît avec l'augmentation de la teneur en manganèse. Le classement, par ordre décroissant de quantité de sites acides, des solides synthétisées est donc: ZCM(48) > ZCM(60) > ZCM(36) > ZCM(24) >> ZCM(12) > ZCM(00).

Echantillon	Température du maximum de désorption de NH ₃ / °C	V _{total} de NH ₃ / μmol.g ⁻¹
ZCM(00)	273	137,7
ZCM(12)	265	155,3
ZCM(24)	253	188,0
ZCM(36)	258	191,3
ZCM(48)	251	215,7
ZCM(60)	262	201,8

Tableau III-10: Température du maximum du pic de désorption de NH₃ et volume de NH₃ désorbé des solides ZCM(x) calcinés à 500°C

Cette technique ne permet pas de différencier la nature des sites acide, Lewis ou de Brønsted. Cependant la présence d'espèces Mn⁴⁺ et/ou Mn³⁺ en surface des solides suppose l'existence de sites acide de Lewis (accepteur d'électrons).

II .9 . Étude par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

II .9 .1 . Étude SPX des solides traités par voie thermique à 500°C

Pour chaque échantillon, les niveaux 1s du carbone, 1s de l'oxygène, 3s et 2p du manganèse, 3d du cérium et 3d du zirconium ont été examinés. Le photopic 1s du carbone à 285 eV a servi de référence interne pour la calibration des énergies de liaison.

La Figure III-28 donne les photopics C 1s et O 1s pour les différents solides. Pour le photopic C 1s, deux composantes principales sont observées à 289 et 285 eV caractéristiques de la présence de carbone sous forme de carbonate [39] et de carbone de type C-C [40], respectivement. Deux contributions sont également observées pour

le photopic O 1s. Le pic majeur entre 529,5-529,9 eV (notée O_I) est attribué aux oxygènes de réseau [41, 42]. La deuxième composante à 531,2eV (notée O_{II}) est due à la présence de groupements hydroxyles ou carbonates adsorbés ou à des défauts dans le solide [42]. L'augmentation de la teneur en manganèse s'accompagne d'un déplacement de (O_I) vers les hautes énergies de liaisons (voir Figure III-28 et Tableau III-11). Ce déplacement s'explique par les plus grandes E_l de l'oxygène 1s du réseau de MnO_x par rapport à CeO₂ [41]. L'abondance relative de ces deux composantes d'oxygène est similaire pour toutes les solides (O_I ~ 65% et O_{II} ~ 35%) (Tableau III-11).

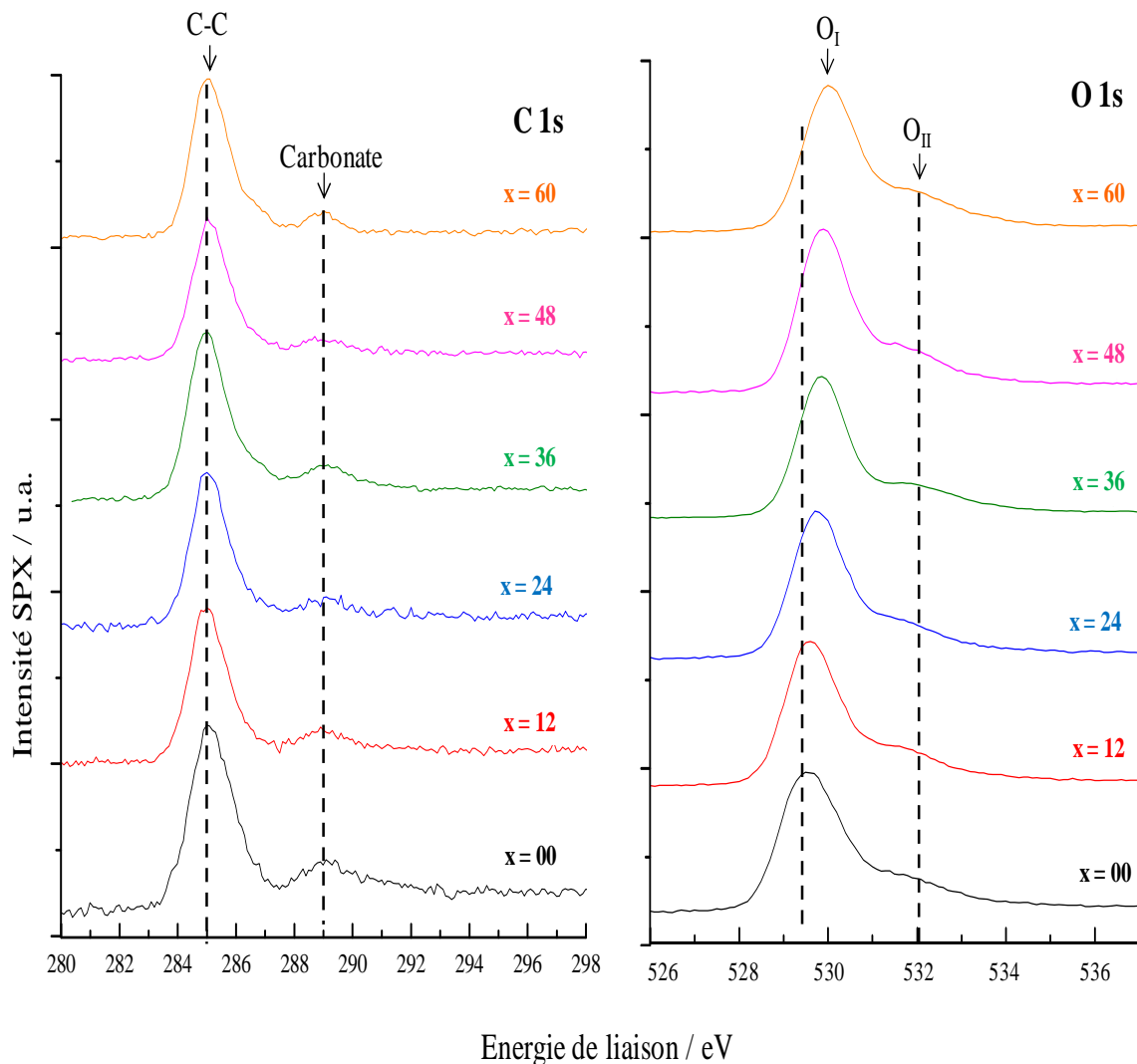


Figure III-28: Photopics XPS du C 1s et O 1s enregistrés sur les solides ZCM(x)

Echantillon	E_i C 1s / eV		E_i Zr3d / eV		E_i O 1s / eV		% O 1s	
	C-C	carbonate	Zr3d _{5/2}	Zr3d _{3/2}	O _I	O _{II}	% O _I	% O _{II}
ZCM(00)	285,0	289,1	182,1	184,5	529,5	531,2	66	34
ZCM(12)	285,0	288,9	181,9	184,3	529,6	531,2	63	37
ZCM(24)	285,0	289,1	182,0	184,4	529,7	531,2	66	34
ZCM(36)	285,0	289,1	182,0	184,4	529,8	531,2	63	37
ZCM(48)	285,0	288,9	182,1	184,5	529,8	531,4	65	35
ZCM(60)	285,0	289,0	182,1	184,5	529,9	531,5	64	36

Tableau III-11: énergies de liaison des électrons issus des niveaux C1s, O1s, Zr3d_{5/2}, Zr3d_{3/2} et % (O_I et O_{II}) mesurées pour les solides ZCM(x).

Le spectre de Ce 3d a été décomposé en huit composantes [43], les pics attribués à Ce⁴⁺ sont: v (882,44 - 882,58 eV), v'(888,97 - 889,21 eV) et v''(898,35 - 898,50 eV) pour Ce 3d_{5/2}, u (900,93 - 901,02 eV), u'(907,79 - 907,93 eV) et u''(916.80 - 916.84 eV) pour Ce 3d_{3/2}. Par ailleurs les pics attribués à Ce³⁺ sont: v'(884,59 - 885,53 eV) et u' (903,33 - 903,91 eV) [43]. Seuls les solides contenant du manganèse présentent une composante supplémentaire provenant de l'émission d'un électron Auger de type LMM du Mn (autour de 900,7 eV). La décomposition du signal Ce 3d a été réalisée en imposant une intensité relative du pic Ce 3d_{3/2} (u, u', u'' et u''') égale à 2/3 de celle du pic Ce 3d_{5/2} (v, v', v'' et v'''), des largeurs à mi-hauteur équivalentes des photopics (la valeur de ce paramètre étant laissée libre). La Figure III-29 regroupe les spectres SPX du niveau 3d du cérium pour tous les solides. Les décompositions présentées sont celles obtenus sur les signaux Ce 3d des solides ZCM(12) et ZCM(48).

Le pourcentage relatif de Ce⁴⁺ a été calculé à partir du rapport de surface de (u''') sur l'ensemble du signal Ce 3d [44]. Le Tableau III-12 résume les valeurs des pourcentages atomiques de Ce⁴⁺ et Ce³⁺ et relatif de Ce⁴⁺ u''' (% u''').

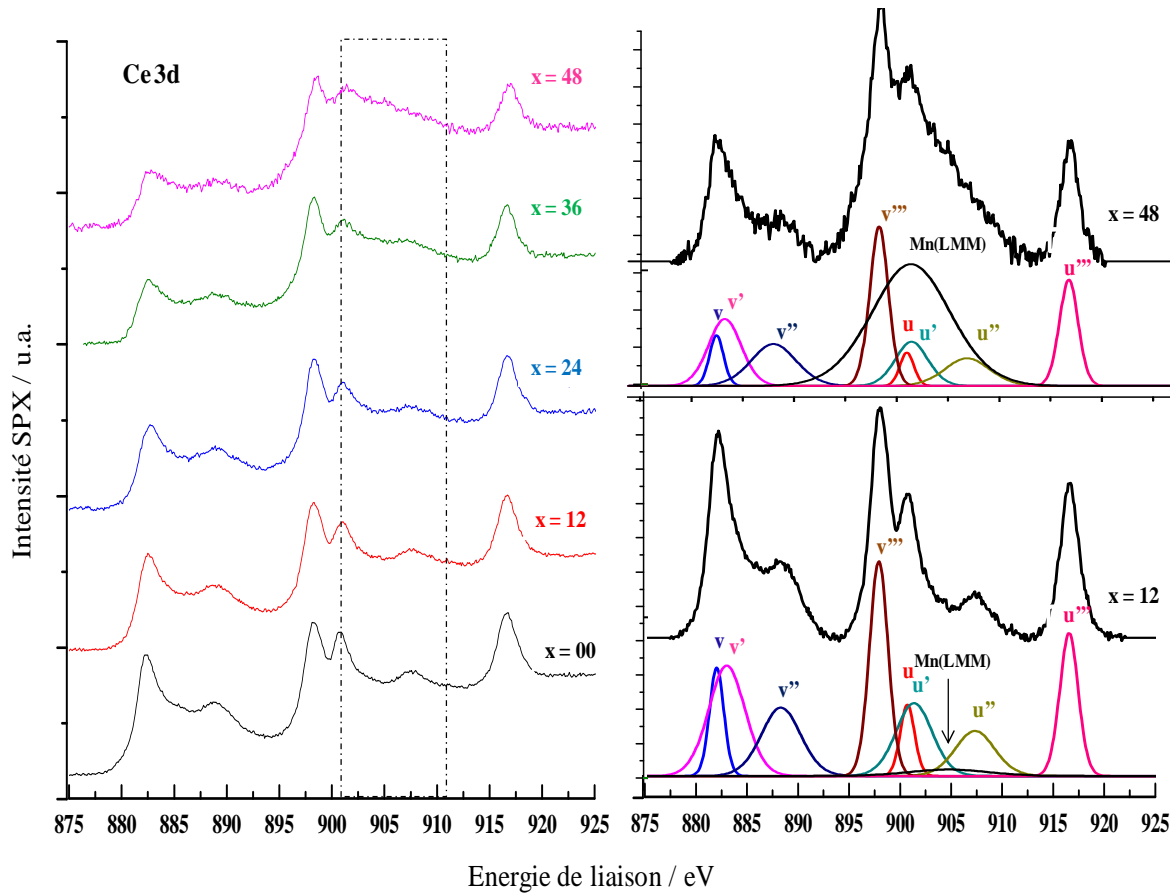


Figure III-29: Spectres SPX (Ce3d) des solides ZCM(x) et décomposition des signaux Ce3d des solides ZCM(12) et ZCM(48)

Echantillon	% Ce ⁴⁺	% Ce ³⁺	% u ^{'''}
ZCM(00)	61,9	38,1	12,7
ZCM(12)	67,2	32,8	13,6
ZCM(24)	70,0	30,0	14,4
ZCM(36)	77,5	22,5	16,7
ZCM(48)	76,9	23,1	16,6
ZCM(60)	-	-	-

Tableau III-12: pourcentages de Ce⁴⁺, Ce³⁺ et u^{'''} dans les solides ZCM(x).

On constate que la concentration en Ce⁴⁺ augmente avec la quantité de Mn dans le solide. Elle atteint une valeur pratiquement stable pour ZCM(36) et ZCM(48).

Afin d'essayer de déterminer le degré d'oxydation du manganèse, nous avons étudié les niveaux 3s et 2p du manganèse. Selon certains auteurs [45-48], les énergies

de liaison du niveau $2p_{3/2}$ des espèces Mn^{n+} sont les suivantes : Mn^{2+} (640,9eV), Mn^{3+} (641,8eV) et Mn^{4+} (642,5eV). Les écarts entre les énergies de liaison des électrons issus du Mn de degrés d'oxydation différents sont relativement faibles et rend très délicat l'identification du ou des degrés d'oxydation du manganèse [11, 47]. Des pics satellites sont également à prendre en compte dans le signal Mn 2p [49]. Ces pics sont particulièrement sensibles à la stœchiométrie de l'oxyde [50].

La valeur de la différence d'énergie entre le niveau 3s du manganèse et son pic satellite associé peut également être utilisée pour évaluer le degré d'oxydation du manganèse [48, 51, 52]. Ainsi cette différence est minimale pour MnO_2 pur (4,8) et maximale pour MnO pur (5,8) (Cf. Tableau III-13). Nous avons dans un premier temps mesuré cette différence dans tous les solides. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III-14. Pour tous les solides contenant du cérium nous avons obtenu une valeur proche de 5,1. Ce résultat indique la présence probable en surface d'un mélange d'espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} . Il est en accord avec les résultats de la RTP- H_2 qui a révélé un N.O.M $\geq 3,2$. Pour le solide ZCM(60) la valeur de 5,4 indique la présence unique d'espèces Mn^{3+} . Ce dernier résultat est en accord avec la présence de Mn_2O_3 (phase Bixbyite identifiée en DRX et N.O.M. = 3 obtenu par RTP- H_2).

Echantillon	État d'oxydation de Mn	ΔE Mn 3s / eV	
MnO	2	5,79 ^a	5,8 ^b
Mn_3O_4	2 et 3	5,5 ^a	5,5 ^b
Mn_2O_3	3	5,41 ^a	5,4 ^b
MnO_2	4	4,78 ^a	4,78 ^b

Tableau III-13: Etat d'oxydation de différents oxydes de Mn purs en fonction ΔE de Mn3s

(données relevées dans la littérature: ^a [48] et ^b [51]).

Nous avons ensuite procédé à la décomposition du signal Mn 2p en tenant compte du précédent résultat, dans le but de déterminer précisément la proportion

Mn^{3+}/Mn^{4+} dans l'échantillon. On a considéré que les largeurs à mi-hauteur du $Mn2p_{3/2}$ étaient identiques, la valeur de ce paramètre a été laissée libre. Les décompositions des spectres SPX ($Mn2p_{3/2}$) et ($Mn3s$) des échantillons ZCM(12) et ZCM(48) sont représentées sur la Figure III-30.

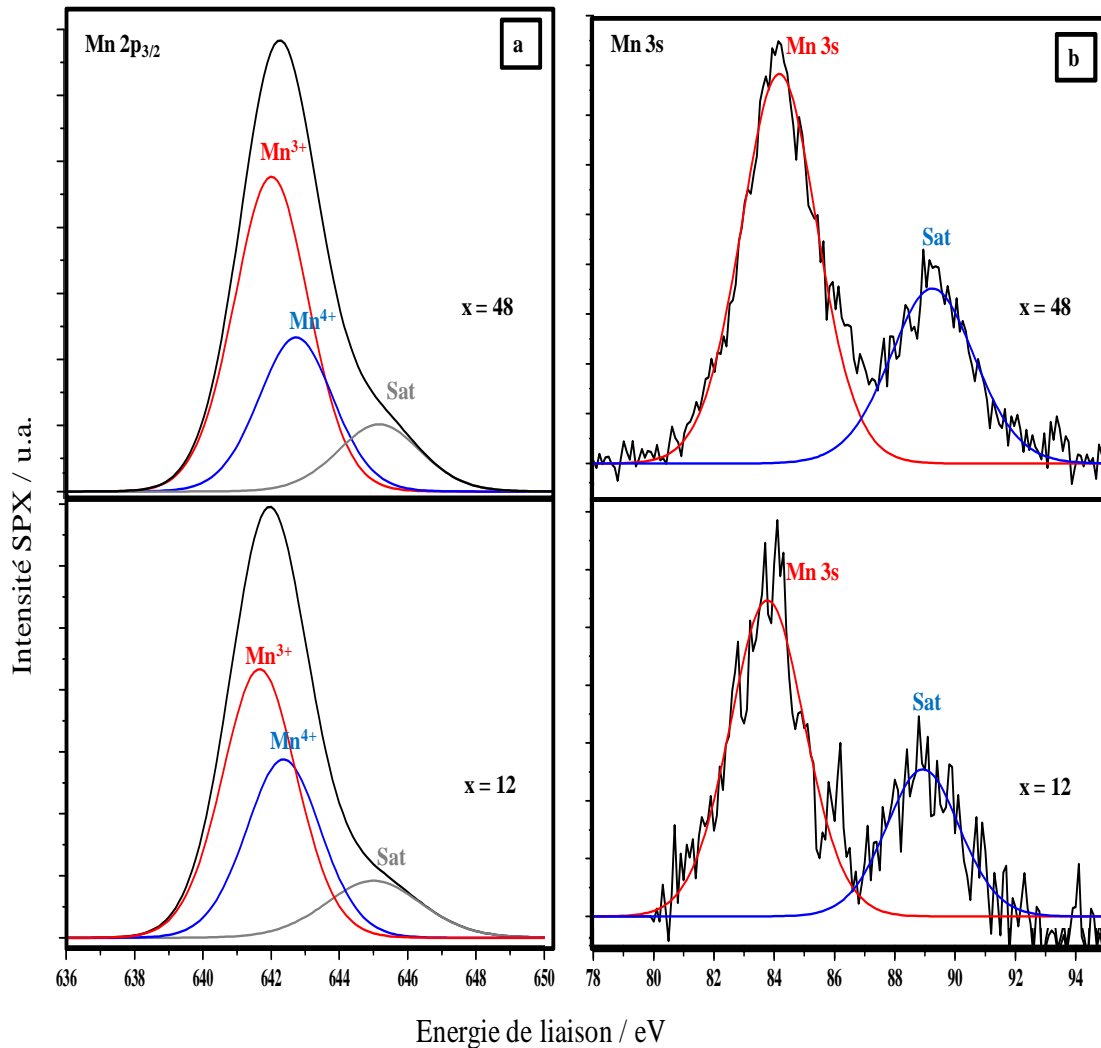


Figure III-30: Décomposition des signaux SPX: (a) $Mn2p_{3/2}$ et (b) $Mn3s$ des échantillons ZCM(12) et ZCM(48)

Le Tableau III-14 rassemble les résultats obtenus après la décomposition des signaux SPX pour les différents échantillons. Il reporte l'énergie de liaison des photopics 3s et $2p_{3/2}$ de Mn pour chaque degré d'oxydation, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation du manganèse en surface ainsi que la différence d'énergie de liaison entre le $Mn3s$ et le pic satellite.

Echantillon	E_i Mn 2p _{3/2} / eV		% Mn 2p _{3/2}		E_i Mn 3s / eV		ΔE Mn 3s / eV
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	% Mn ³⁺	% Mn ⁴⁺	Mn 3s	Sat	
ZCM(00)	-	-	-	-	-	-	-
ZCM(12)	641,7	642,4	60,1	39,9	88,9	83,7	5,2
ZCM(24)	641,8	642,5	61,2	38,8	89,1	84,0	5,1
ZCM(36)	641,8	642,5	63,1	36,9	89,2	84,1	5,1
ZCM(48)	641,9	642,6	67,1	32,9	89,2	84,1	5,1
ZCM(60)	641,9	-	100	0	89,2	83,8	5,4

Tableau III-14: Energies de liaison des photopics 3s et 2p_{3/2} de Mn, pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour les solides ZCM(x).

Il est remarquable de noter que le pourcentage atomique de Mn³⁺ augmente avec la teneur en manganèse, et d'autre part, le Ce⁴⁺ s'accroît avec l'augmentation de % de Mn dans les solides (Tableau III-12). Ceci pourrait être expliqué par un transfert électronique de Ce à Mn [8].

Le Tableau III-15 regroupe les compositions de surface et de volume des solides Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO₂. Les rapports Ce/(Ce+Zr+Mn), Mn/(Ce+Zr+Mn) et Zr/(Ce+Zr+Mn) ont été calculés à partir du rapport des intensités des photopics principaux des niveaux 2p du manganèse, 3d du zirconium et 3d du cérium. Les rapports de volume ont été déterminés à partir des résultats de l'analyse élémentaire (voir chapitre III, partie II.2).

D'après les résultats de Tableau III-15, on note un enrichissement en Mn à la surface pour tous les échantillons, qui diminue au fur et à mesure que le % de Mn augmente, à l'exception de l'échantillon (x=0,60) qui reste tout de même dans le même ordre de grandeur. Un appauvrissement constant en Zr est observé à la surface. La proportion de Ce reste pratiquement constante à la surface, sauf pour les échantillons extrêmes qui présente un enrichissement en Ce à la surface. Ces résultats pourraient être dus à la formation des oxydes riches en manganèse à la surface, des observations similaires ont été reportées par Z.-Q. Zou et al. [38].

Echantillon	X/(Ce+Zr+Mn) (analyse élémentaire)			X/(Ce+Zr+Mn) (SPX)		
	X = Ce	X = Mn	X = Zr	X = Ce	X = Mn	X = Zr
ZCM(00)	0,61	0	0,39	0,74	0	0,22
ZCM(12)	0,47	0,13	0,40	0,45	0,29	0,26
ZCM(24)	0,35	0,25	0,40	0,31	0,42	0,27
ZCM(36)	0,23	0,37	0,41	0,21	0,56	0,23
ZCM(48)	0,12	0,50	0,38	0,15	0,64	0,21
ZCM(60)	0	0,79	0,21	0	0,69	0,31

Tableau III-15: Rapports X/(Ce+Zr+Mn) (X=Ce, Mn et Zr) de la surface et du volume des solides ZCM(x) calcinés à 500°C.

II.9.2. Étude SPX des solides traités par voie micro-onde

Seuls les échantillons WZCM(12) et WZCM(48) traités par voie micro-ondes (noté M) et calcinés sous air à 400°C ayant vu un traitement micro-ondes (noté MC) ont été analysés par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX). Pour chaque échantillon, les niveaux 1s du carbone, 1s d'azote, 1s de l'oxygène, 3s et 2p du manganèse, 3d du cérium et 3d du zirconium ont été examinés. Le photopic 1s du carbone à 285 eV a servi de référence pour la calibration des énergies de liaison.

La Figure III-31 compare les photopics C 1s et O 1s pour les solides (x=12) et (x=48) traités par voie micro-ondes (noté M) et calcinés ensuite sous air à 400°C (noté MC). Deux composantes principales sont observées à 289 et 285 eV caractéristiques du carbone sous forme de carbonate [39] et du carbone C-C [40] respectivement. Deux contributions sont également observés pour le photopic de l'oxygène, le pic situé entre 529,7-530,3 eV, la deuxième composante est située entre 532,0-533,5 eV attribués respectivement aux oxygènes de réseau [41, 42] (notée O_I) et aux groupements hydroxyles ou carbonate adsorbés ou à des défauts des oxydes [42] (notée O_{II}).

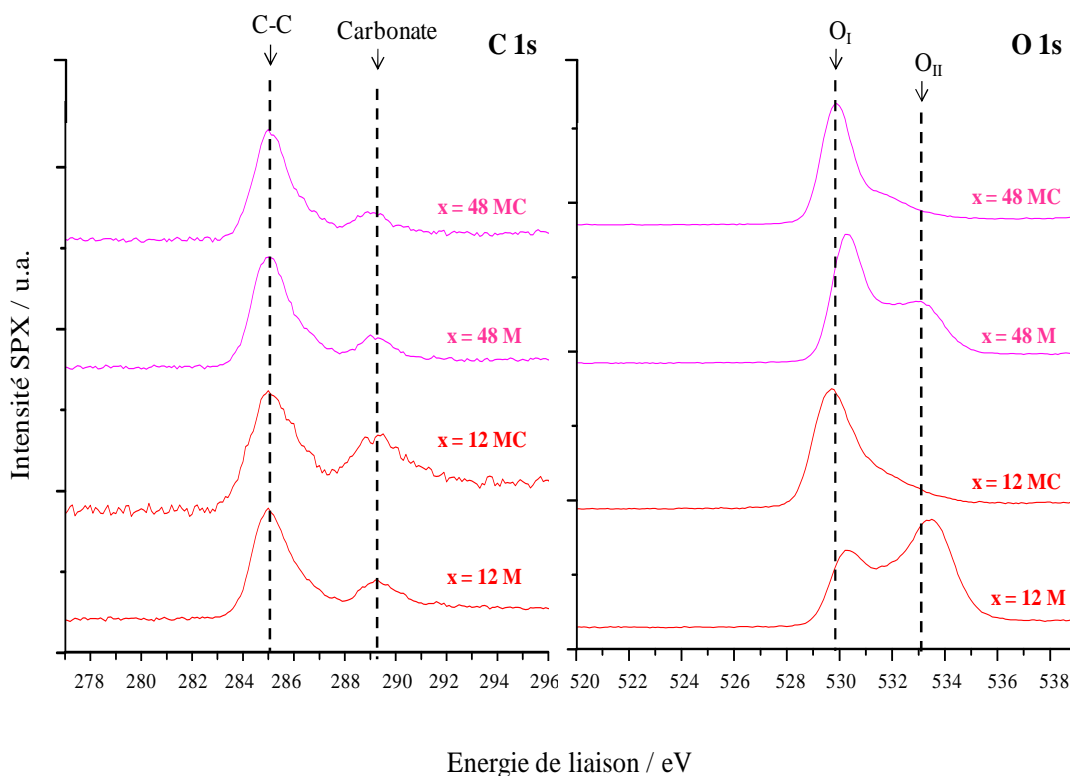


Figure III-31: Photocopies C 1s et O 1s enregistrés sur les solides WZCM(12) et WZCM(48) traités par micro-ondes (M) et traités par micro-ondes et calcinés à 400°C (MC).

Le Tableau III-16 résume les valeurs des énergies de liaison des électrons issus des niveaux 1s du carbone et 1s de l'oxygène ainsi que les pourcentages relatifs des deux composantes de l'oxygène (O_I et O_{II}).

Echantillon	E _l C 1s / eV		E _l O 1s / eV		% O 1s	
	C-C	Carbonate	O _I	O _{II}	% O _I	% O _{II}
WZCM(12) (M)	285,0	289,3	530,3	533,5	41	59
WZCM(48) (M)	285,0	289,1	530,3	532,9	66	34
WZCM(12) (MC)	285,0	289,2	529,7	532,7	79	21
WZCM(48) (MC)	285,0	289,1	529,9	532,0	82	18

Tableau III-16: énergies de liaison des électrons issus des niveaux C1s, O1s et %(O_I et O_{II}) mesurées pour les solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC).

Il faut noter que l'augmentation du teneur en manganèse fait déplacer de la deuxième composante de l'oxygène (O_{II}) vers les basses énergies de liaisons (E_l), ce

déplacement est associé avec une diminution de l'abondance relative de cette dernière. Cependant, la comparaison entre les solides frais (M) et calcinés à 400°C (MC) révèle un déplacement des deux composantes de l'oxygène vers les basses énergies de liaisons (E_l) (voir Figure III-31 et Tableau III-16), ce déplacement pourrait être expliqué par l'incorporation de Zr^{4+} et Mn^{4+} dans la maille de CeO_2 au cours de la montée en température et à la cristallisation d'impuretés amorphe, en accord avec les résultats de DRX (voir chapitre III, partie II.3.2). Par ailleurs, l'abondance relative de la deuxième composante (O_{II}) est très grandes pour les solides frais (M), ce résultat est pourrait être dû à la présence de nitrate de cérium (zirconium) hydraté résiduel. Par contre la diminution de la contribution de cette dernière pour le solide (x=48) (M) par rapport à (x=12) (M) est expliquer par la propriété de bon récepteur de micro-ondes de Mn [4].

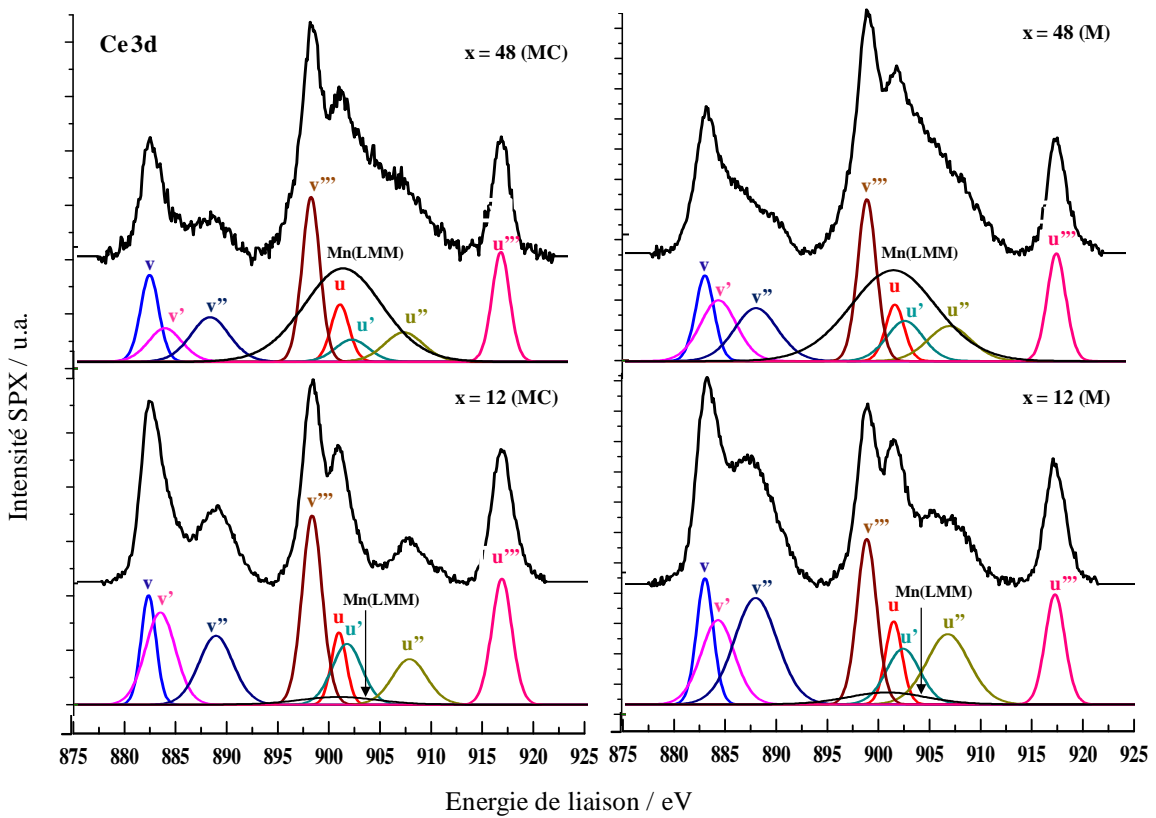


Figure III-32: décompositions des spectres SPX (Ce3d) des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC).

Le spectre de Ce 3d a été décomposé en huit composantes [43] (voir partie II.9.1). Les décompositions des spectres SPX (Ce3d) des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC) sont représentées sur la Figure III-32.

Le pourcentage relatif de Ce⁴⁺ a été calculé à partir du rapport de surface de (u''') sur (Ce 3d) [44]. Le Tableau III-17 résume les valeurs des pourcentages, atomiques de Ce⁴⁺ et Ce³⁺ et relatif de Ce⁴⁺ u''' (% u''').

Echantillon	% Ce ⁴⁺	% Ce ³⁺	% u'''
WZCM(12) (M)	78,7	21,3	15,3
WZCM(48) (M)	75,7	24,3	12,1
WZCM(12) (MC)	73,9	26,1	16,5
WZCM(48) (MC)	84,8	15,2	18,2

Tableau III-17: pourcentages de Ce⁴⁺, Ce³⁺ et u''' des solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC).

D'après les résultats du tableau, pour les solides frais (M) on remarque que la concentration de Ce⁴⁺ diminue en fonction de la quantité de Mn, par contre pour les calcinés (MC) le pourcentage atomique de Ce⁴⁺ augmente avec la teneur en manganèse.

Le degré d'oxydation de manganèse est identifié à partir des niveaux 3s et 2p du manganèse. La comparaison de la valeur de la différence d'énergie de liaison entre le niveau 3s du manganèse et le pic satellite avec les valeurs standards de la littérature [48, 51] (Tableau III-13) donne le degré d'oxydation de manganèse. Par ailleurs la décomposition de Mn2p_{3/2} donne les pourcentages de chaque degré d'oxydation. Les mêmes paramètres utilisés pour les solides calcinés par voie classique (voir partie II.9.1) sont appliqués pour faire la décomposition de Mn2p_{3/2}. Les décompositions des spectres SPX (Mn2p_{3/2}) et (Mn3s) des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) traités par voie micro-ondes (M) sont représentées sur la Figure III-33.

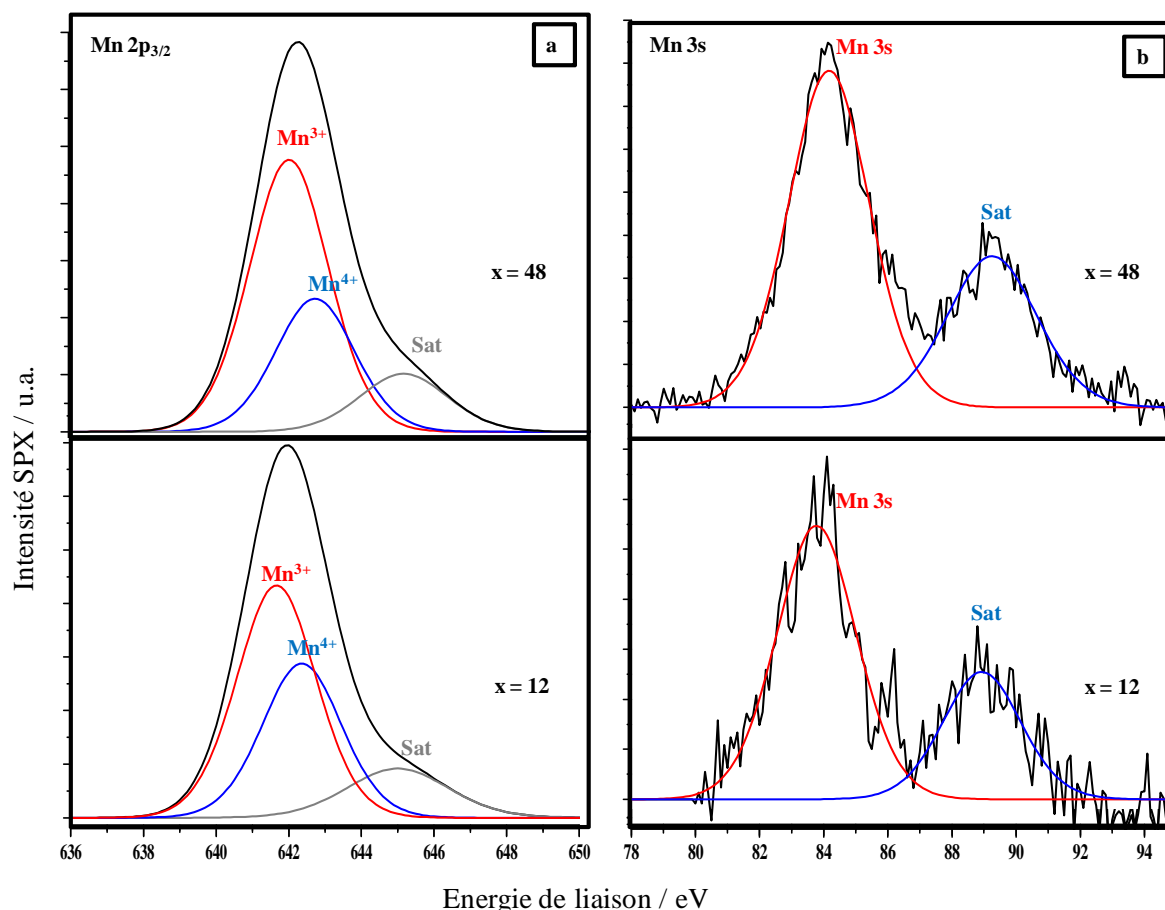


Figure III-33: décomposition des spectres SPX: (a) $Mn2p_{3/2}$ et (b) $Mn3s$ des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) traités par voie micro-ondes.

Le Tableau III-18 rassemble les résultats obtenus après la décomposition des spectres SPX des échantillons WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC). Il reporte l'énergie de liaison des photopics 3s et $2p_{3/2}$ de Mn pour chaque degré d'oxydation, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation du manganèse en surface ainsi que la différence d'énergie de liaison entre le Mn3s et le pic satellite.

La comparaison de la valeur de ΔE Mn 3s échantillons WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C (MC) (Tableau III-18) avec les valeurs standards de la littérature [48, 51], montre que les solides (x=12) et (x=48) présentent un mélange de deux degrés d'oxydation du manganèse (Mn^{3+} et Mn^{4+}) ces résultats est en accord avec les résultats de RTP- H_2 (le nombre d'oxydation moyen N.O.M $\geq 3,3$).

Echantillon	E_I Mn $2p_{3/2}$ / eV		% Mn $2p_{3/2}$		E_I Mn 3s / eV		ΔE Mn 3s / eV
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	% Mn ³⁺	% Mn ⁴⁺	Mn 3s	Sat	
WZCM(12) (M)	642,6	643,3	70	30	90,2	84,8	5,4
WZCM(48) (M)	642,4	643,1	64	36	89,5	84,6	4,9
WZCM(12) (MC)	641,7	642,4	56	44	89,2	83,9	5,3
WZCM(48) (MC)	642,0	642,7	76	24	89,1	84,1	5,0

Tableau III-18: énergies de liaison des photopics 3s et 2p_{3/2} de Mn, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour les solides WZCM(12) et WZCM(48) frais (M) et calcinés à 400°C(MC).

La décomposition de Mn $2p_{3/2}$ donne une information sur les pourcentages atomiques de chaque degré d'oxydation du manganèse. Cependant, pour les solides calcinés (MC) le pourcentage atomique de Mn³⁺ augmente et le Ce⁴⁺ s'accroît avec le teneur en manganèse. Ceci est expliquer par un transfert électronique de Ce à Mn [8].

III. ÉVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA RÉACTION D'OXYDATION DU 1-BUTANOL

III.1. Étude des performances catalytiques des solides traités par voie thermique

III.1.1. Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie thermique

La Figure III-34 présente les taux de conversion du 1-butanol obtenus pour les différents solides ZCM(x) (préalablement calcinés à 500°C) en fonction de la température de réaction. Il est commode de comparer les performances de différents catalyseurs à l'aide de la température de « light-off » (température correspondant à un taux de conversion du 1-butanol de 50 %), notée T₅₀.

Dans le but de faciliter les comparaisons entre chaque solide, les valeurs de T₅₀ et T₉₀ sont reprises dans le Tableau III-19.

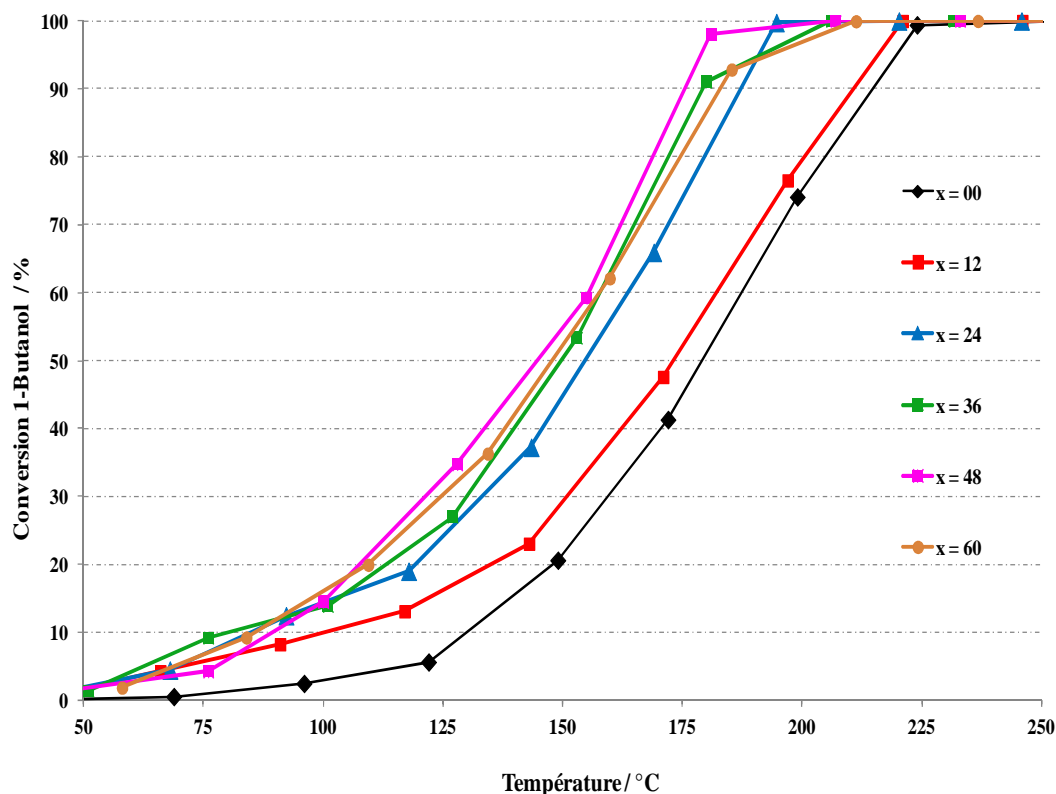


Figure III-34: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesuré en présence des solides ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.

Echantillon	T ₅₀ / °C	T ₉₀ / °C
ZCM(00)	179,2	214,7
ZCM(12)	173,2	210,8
ZCM(24)	154,8	187,2
ZCM(36)	149,7	179,2
ZCM(48)	144,8	175,6
ZCM(60)	147,9	182,9

Tableau III-19: T₅₀ et T₉₀ obtenus dans la réaction d'oxydation du 1-butanol en présence des échantillons ZCM(x) calcinés sous air à 500°C.

La présence du manganèse améliore les performances catalytiques du solide puisqu'elle conduit à des températures de « light-off » plus basses (Tableau III-19). A partir des valeurs de T₅₀, l'ordre d'activité décroissante peut être donnée ZCM(48) > ZCM(60) ~ ZCM(36) > ZCM(24) >> ZCM(12) > ZCM(00).

Le solide le plus riche en manganèse et qui contient du cérium (ZCM(48)) présente la meilleure activité catalytique : pour cette composition 90% du 1-butanol est converti à une température voisine de 175°C (Tableau III-19).

Compte tenu des résultats de caractérisation des différents solides, l'activité des catalyseurs peut être reliée à leurs propriétés texturale, redox et acide.

En effet l'augmentation de l'aire spécifique avec l'ajout de Mn peut conduire à un accroissement du nombre de sites actifs pour l'oxydation du 1-butanol.

La Figure III-35 donne l'évolution de l'aire spécifique des solides ZCM(x) calcinés à 500°C en fonction de la température T_{50} . Ce graphique montre clairement une corrélation possible entre activité catalytique et aire spécifique. Cette dernière peut se traduire dans notre cas en aire « active » pour l'oxydation du 1-butanol.

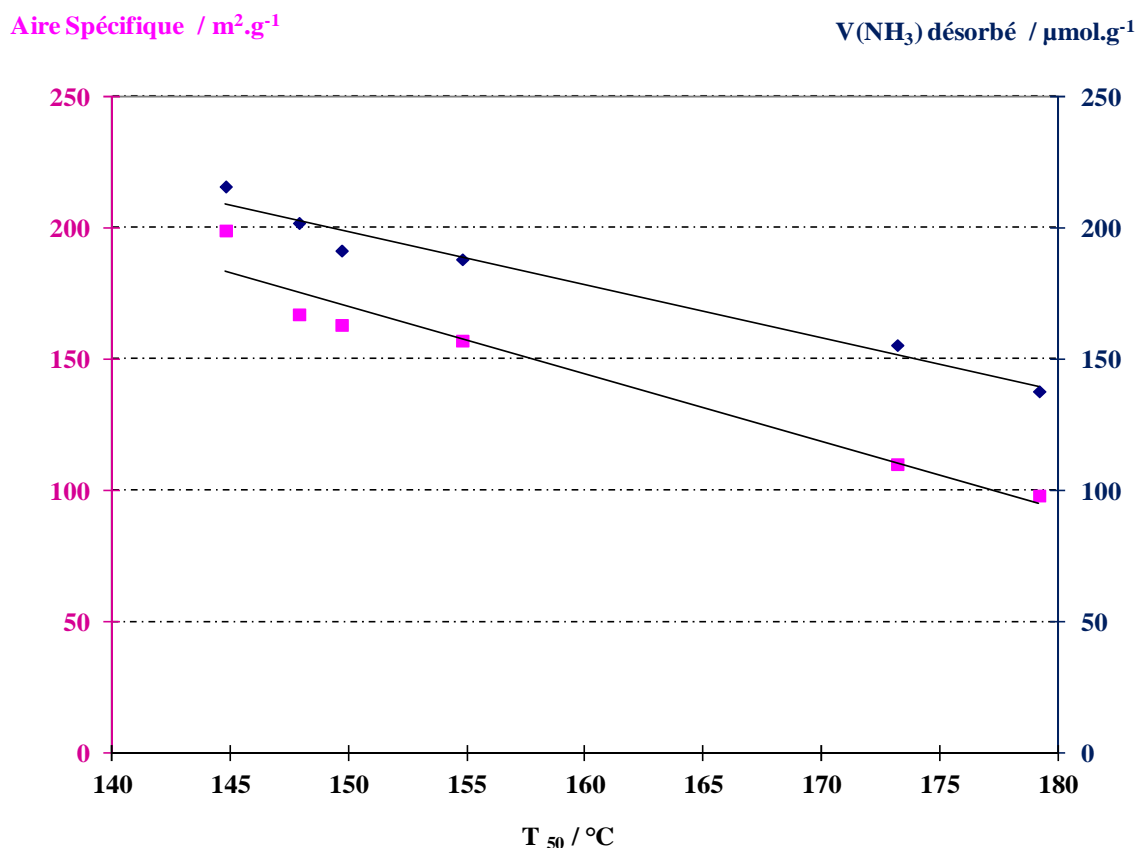


Figure III-35: Evolution de la quantité de NH_3 désorbé et de l'aire spécifique des solides ZCM(x) calcinés à 500°C en fonction de la température T_{50} .

Un mécanisme formel de cinétique dit mécanisme redox a été proposé par Mars et Van Krevelen pour l'oxydation des hydrocarbures « Substrate » catalysée sur les oxydes de métaux « Oxidized catalyst » (Figure III-36).

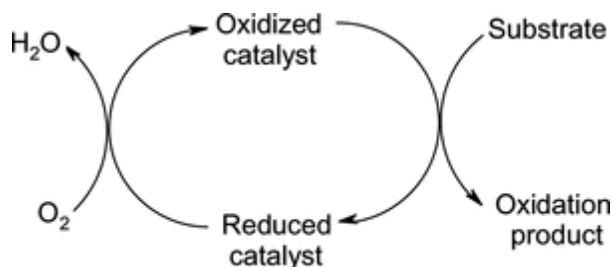
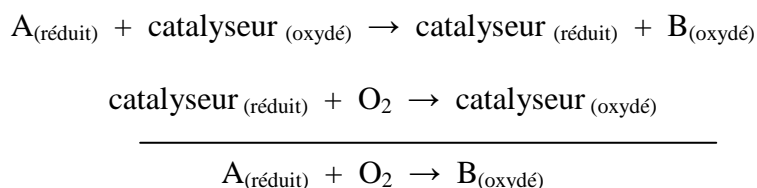


Figure III-36: Schéma de réaction selon le mécanisme de type « Mars et Van Krevelen »

Dans ce mécanisme réactionnel, l'espèce réactive est un atome d'oxygène du réseau de l'oxyde (probablement sous la forme d'un ion O^{2-}) qui réagit avec l'hydrocarbure. Cet oxygène perdu par le solide est ensuite régénéré par l'arrivée d'oxygène de la phase gazeuse :



où A est l'hydrocarbure à oxyder et B les produits de l'oxydation de l'hydrocarbure.

Dans ce mécanisme, l'étape cinétiquement limitante est souvent la première étape, étape du mécanisme qui correspond à la réduction du catalyseur. Si l'on admet que la réductibilité de l'oxyde est l'étape limitante pour l'oxydation du 1-butanol, l'activité catalytique devrait être d'autant meilleure que la réduction de l'oxyde se fait à basse température. Ainsi il est possible de relier les propriétés redox des catalyseurs oxydes à leur activité catalytique dans l'oxydation totale des COV [53, 54].

L'étude RTP sous H_2 des solides ZCM(x) traités à $500^\circ C$ a montré que l'ajout de Mn conduisait à une consommation d'hydrogène plus importante en raison de la réduction successive de Mn(+IV) en Mn(+III) et en Mn(+II). Cette étude a aussi

révélé que lorsque Mn était associé à Ce, la consommation d'hydrogène avait lieu à plus basse température. Ainsi la supériorité dans l'activité de ZCM(48) par rapport à ZCM(60) (pas de cérium) peut s'expliquer par des propriétés redox meilleures à plus basse température de la solution solide Zr-Ce-Mn.

Pour expliquer cet effet de synergie entre le manganèse et le cérium, Imamura et al. [55] ont proposé un mécanisme incluant une étape d'activation d'oxygène et une étape de transfert d'oxygène au travers d'un cycle redox entre $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ qui peut être schématisé de la manière suivante :

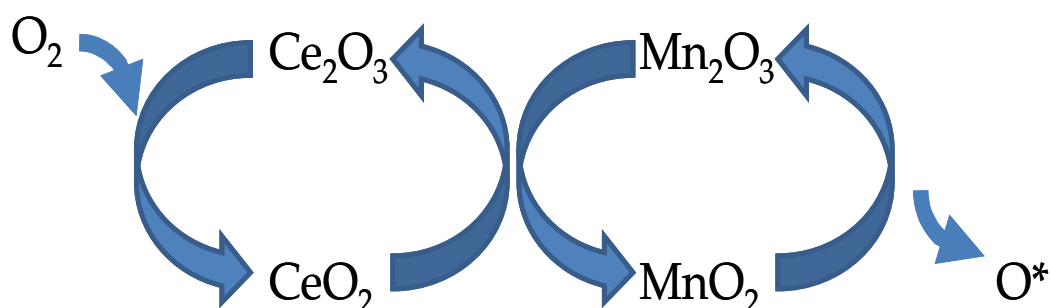


Figure III-37: Schéma de transfert d'oxygène selon Imamura et al. [55].

Les mesures d'acidité sur ces matériaux ont bien révélé que l'acidité totale était corrélée à la quantité de Mn en surface. Par conséquent il est logique de trouver une corrélation entre les quantités d'ammoniac désorbé et l'activité catalytique représentée par le T_{50} (Figure III-35). Les solides Zr-Ce-Mn ayant en surface des espèces Mn^{n+} peuvent être décrit comme des acides de Lewis (électrophile), accepteur d'électrons. Une base de Lewis (nucléophile) comme le 1-butanol (présence de doublets libres sur l'oxygène) peut donc réagir avec les sites acides de Lewis pour former un aldéhyde. Nous verrons d'ailleurs par la suite que le butanal est le produit majoritaire formé au cours de l'oxydation incomplète du butanol.

Il convient cependant d'être prudent sur le type d'acidité intervenant dans l'oxydation des COV puisque la formation d'eau au cours de la réaction d'oxydation

peut donner également des sites acides de Brønsted (donneur de H^+) à la surface du solide.

Rappelons que la littérature concernant l'oxydation totale du 1-butanol en phase gazeuse est peu abondante. Avec une vitesse spatiale similaire à la nôtre et en présence d'un monolithe Pt/ Al_2O_3 , une conversion en butanol supérieure à 90% a été obtenue dans le domaine de température 180-200°C [56]. Avec une vitesse spatiale doublée et en présence de Co, Pd, Pt déposés sur de l'alumine γ , 90% du butanol est transformé à 220, 220 et 180°C, respectivement [57]. Cette comparaison avec des catalyseurs commerciaux montre l'excellent comportement de nos systèmes exempts de métal noble pour l'oxydation du butanol puisque un taux de conversion en butanol de 90% est atteint à 175°C pour ZCM(48).

L'étude de la sélectivité de la réaction d'oxydation du 1-butanol en fonction de la température est également un paramètre important à prendre en compte. En effet l'oxydation partielle d'un COV peut conduire à la formation de composés plus toxiques que le produit de départ. La formation de ces produits d'oxydation partielle peut également nous donner des renseignements précieux sur un chemin réactionnel préférentiel.

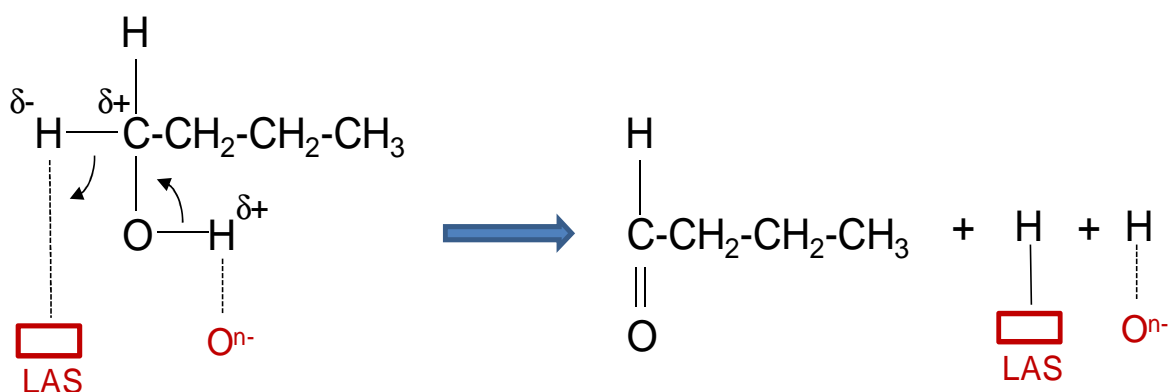
III .1 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie thermique

En présence de tous les solides, l'oxydation du 1-butanol conduit à la formation du CO_2 et H_2O lorsque le taux de conversion en 1-butanol est de 100%. Ce résultat est attendu pour une application catalytique industrielle.

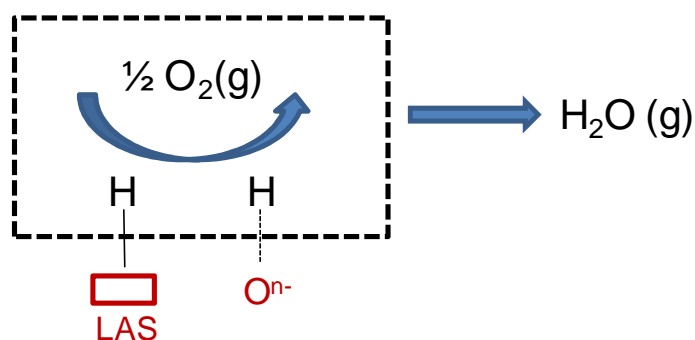
Lorsque la transformation du butanol est incomplète, l'aldéhyde « butanal » est le sous-produit majoritaire observé avec un rendement en butanal maximum de 9%. D'autres aldéhydes tels que le propanal et l'éthanal sont également observés lorsque l'oxydation du 1-butanol est incomplète mais leurs concentrations est beaucoup plus

faibles (rendement en butanal autour de 1%). A noter que nous observons la formation de propanal et d'éthanal après que soit formé le butanal. Ce résultat suggère que les aldéhydes plus légers se forment à partir de l'aldéhyde plus lourd. Nous n'observons pas de monoxyde de carbone quelle que soit la température de réaction.

La formation du butanal à partir du butanol peut s'expliquer par l'intervention de sites acides de Lewis (LAS) en surface des catalyseurs ZCM(x) (Mn^{4+}) selon le schéma réactionnel suivant :



L'oxygène de la phase gaz peut ensuite réoxyder le catalyseur réduit (Mars et Krevelen) pour redonner les sites de départ :



L'évolution du rendement en butanal en fonction de la température de réaction en présence des solides ZCM(x) est présentée sur la Figure III-38. Une courbe en forme de cloche est obtenue quel que soit le catalyseur. Le maximum de ce rendement est observé autour de $125^\circ C$ pour tous catalyseurs à base de manganèse. En l'absence de Mn dans le solide ce maximum est déplacé à plus haute température ($150^\circ C$).

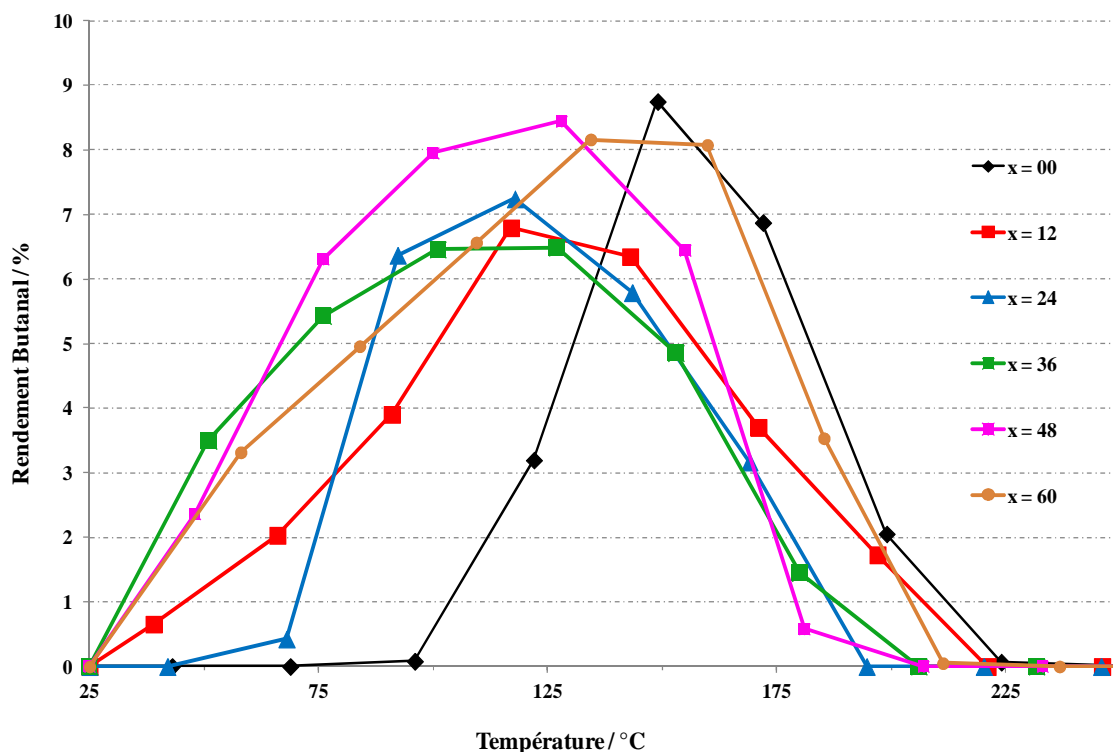


Figure III-38: Evolution en fonction de la température de réaction des rendements en butanal mesurés en présence des catalyseurs ZCM(x) traités par voie thermique à 500°C

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire conduit à la formation d'un aldéhyde puis d'un acide carboxylique. Dans le cas du 1-butanol, le butanal a bien été identifié comme produits secondaires de la réaction d'oxydation catalytique. En revanche nous n'avons pas observé la formation d'acide butanoïque. Il est intéressant de noter que le dioxyde de carbone se forme lorsque la concentration en butanal diminue. Par conséquent le schéma réactionnel le plus probable est le suivant :



P. Papaefthimiou et al [57] ont également trouvé que la transformation du butanol en CO₂ via le butanal était le chemin réactionnel préférentiel en présence de catalyseurs métalliques du groupe VIII (Co, Pd et Pt). Dans ce travail, les auteurs ont également montré que l'oxydation homogène de 150 ppm du butanol dans l'air conduisait à la production maximale de butanal vers 260°C. En présence des catalyseurs ZCM(x), cette production est donc abaissée de 135°C (Figure III-38).

III .2 . Étude des performances catalytiques des solides traités par voie micro-onde

III .2 .1 . Mesure de l'activité catalytique des solides traités par voie micro-onde

Les courbes de conversion du 1-butanol obtenues en présence des différents catalyseurs WZCM(x) traités par voie micro-onde en fonction de la température de réaction sont représentées dans la Figure III-39. Rappelons que les solides traités par voie micro-onde sont activés à 400°C sous air préalablement au test catalytique.

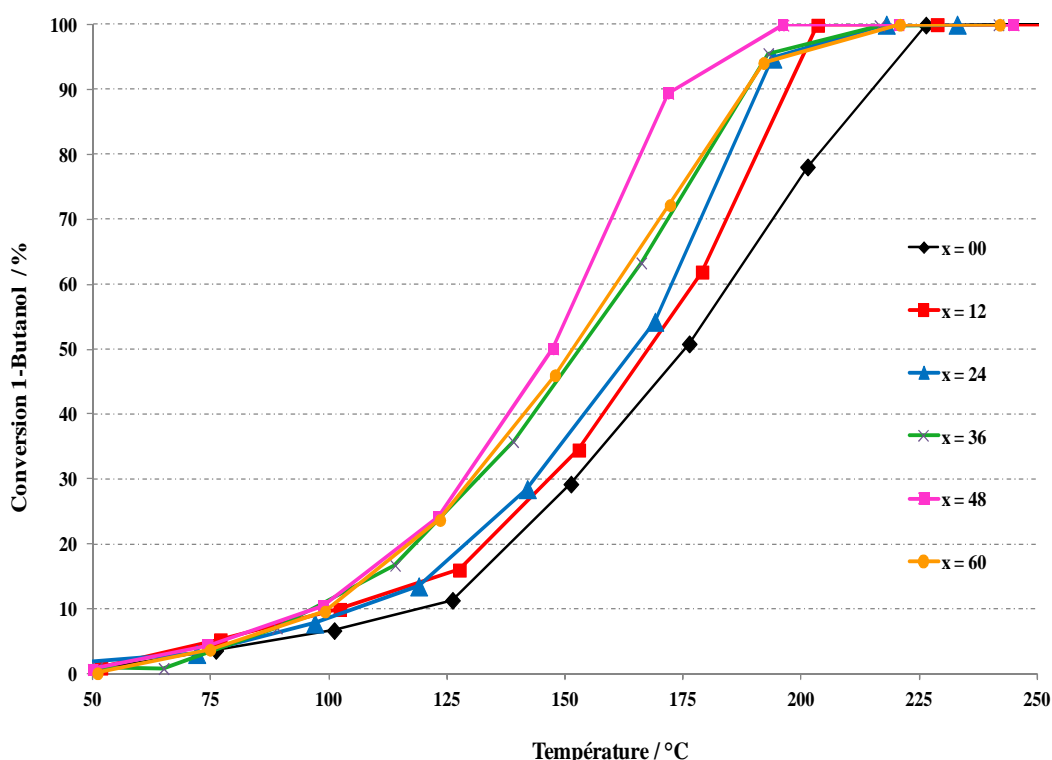


Figure III-39: Evolution en fonction de la température de réaction du taux de conversion du 1-butanol mesuré en présence des catalyseurs WZCM(x)

Nous avons également reporté dans le Tableau III-20 les valeurs de T_{50} et T_{90} afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus.

Les résultats concernant la mesure de l'activité des catalyseurs WZCM(x) sont semblables à ceux obtenus avec les catalyseurs ZCM(x) et peuvent être résumés en trois points :

- (i) le catalyseur WZCM(00) présente l'activité la plus faible quelle que soit la température de réaction, en raison de l'absence de l'élément Mn ;

- (ii) l'ajout de Mn au système Zr-Ce provoque une augmentation de l'activité qui est maximale pour le catalyseur WZCM(48), en raison de l'effet de synergie entre les éléments Ce et Mn ;
- (iii) bien que possédant la plus grande quantité de Mn, WZC(60) n'est pas le catalyseur le plus actif, en raison de l'absence de l'élément Ce.

L'amélioration des propriétés texturales et redox à basse température sont à l'origine de l'amélioration des propriétés catalytiques enregistrés en présence des solutions solides Zr-Ce-Mn traités par voie micro-onde.

Echantillon	T ₅₀ / °C	T ₉₀ / °C
WZCM(00)	175,2	215,0
WZCM(12)	167,6	197,0
WZCM(24)	164,5	191,0
WZCM(36)	153,0	188,6
WZCM(48)	147,4	188,8
WZCM(60)	151,5	192,0

Tableau III-20: T₅₀ et T₉₀ obtenus en présence des catalyseurs WZCM(x)

III .2 .2 . Mesure de la sélectivité catalytique des solides traités par voie micro-onde

Les résultats concernant la sélectivité des catalyseurs WZCM(x) sont semblables à ceux obtenus avec les catalyseurs ZCM(x) et peuvent être résumés en trois points :

- (i) pour un taux de conversion en butanol de 100%, CO₂ est le seul produit carboné détecté ;
- (ii) pour un taux de conversion en butanol inférieur à 100%, le butanal est le sous-produit majoritaire détecté (pas de monoxyde de carbone);
- (iii) le rendement en butanal passe par un maximum (Figure III-40) et le dioxyde de carbone apparaît lorsque la concentration en butanal diminue.

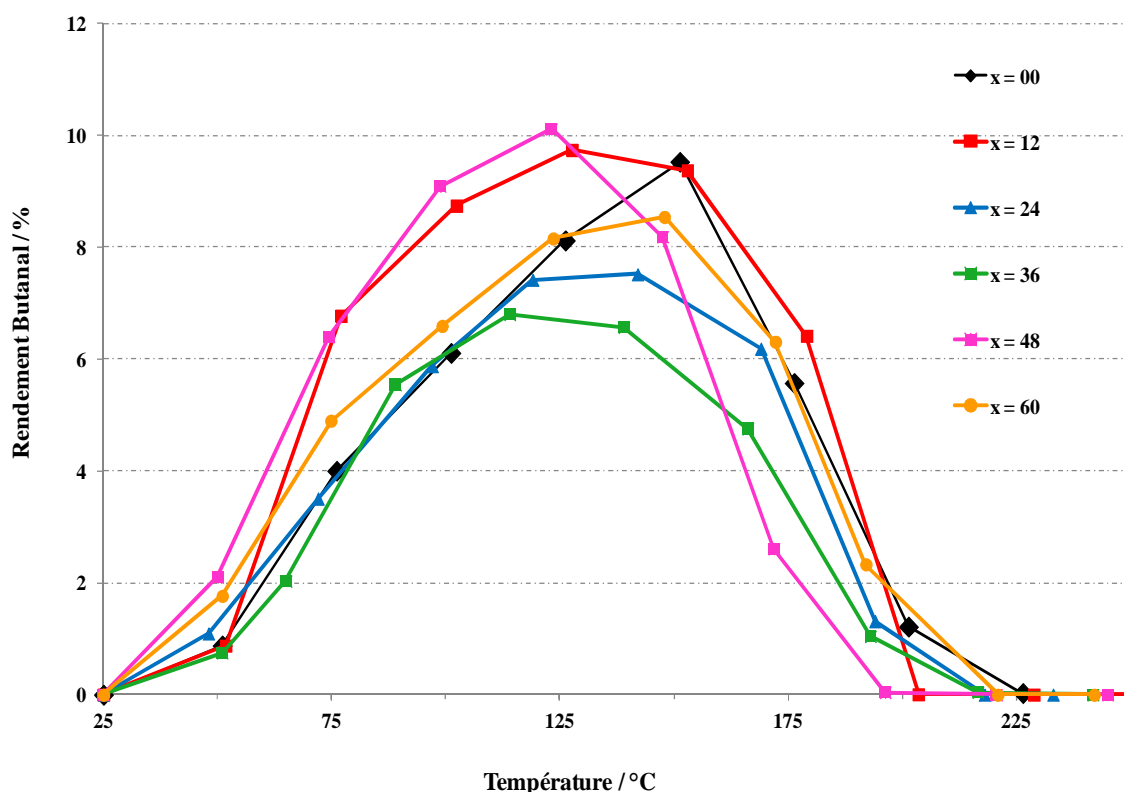


Figure III-40: Evolution en fonction de la température de réaction du rendement en butanal mesuré en présence des catalyseurs WZCM(x)

Cette étude sur les catalyseurs WZCM(x) montre que l'approche micro-onde permet l'obtention de solides avec des propriétés catalytiques voisines de celles obtenues en présence de catalyseurs traités par voie thermique. Ce résultat était attendu car les propriétés physico-chimiques étaient également proches. Les micro-ondes peuvent donc être avantageusement utilisées (gain de temps) pour la préparation des oxydes mixtes Zr-Ce-Mn.

III.3. Caractérisations des catalyseurs massiques après test catalytique

L'objectif de cette étude est de voir si des changements importants dans les propriétés structurales, texturales et redox sont observables après un test catalytique. Ces analyses ne prétendent pas remplacer une étude sur la stabilité dans le temps et sous flux gazeux réactionnel. Elles peuvent néanmoins nous donner quelques indications précieuses sur la tenue des matériaux catalytiques. Ces études ont été

réalisées uniquement sur quelques catalyseurs préparés par voie thermique ou par voie micro-onde. Le récapitulatif des expériences menées sur les échantillons ZCM(x) ou WZCM(x) après test est regroupé dans le tableau suivant :

Echantillon	DRX	Aire spécifique	Raman	RTP-H ₂
ZCM(x)	X	X		
WZCM(x)			X	X

Tableau III-21: Récapitulatif des expériences menées sur les échantillons ZCM(x) ou WZCM(x) après test

III.3.1. Évolution des propriétés structurales : Diffraction de Rayons X et Spectroscopie Raman

Les diagrammes de diffraction de rayons X de quelques solides ZCM(x) avant et après test catalytique sont représentés sur la Figure III-41.

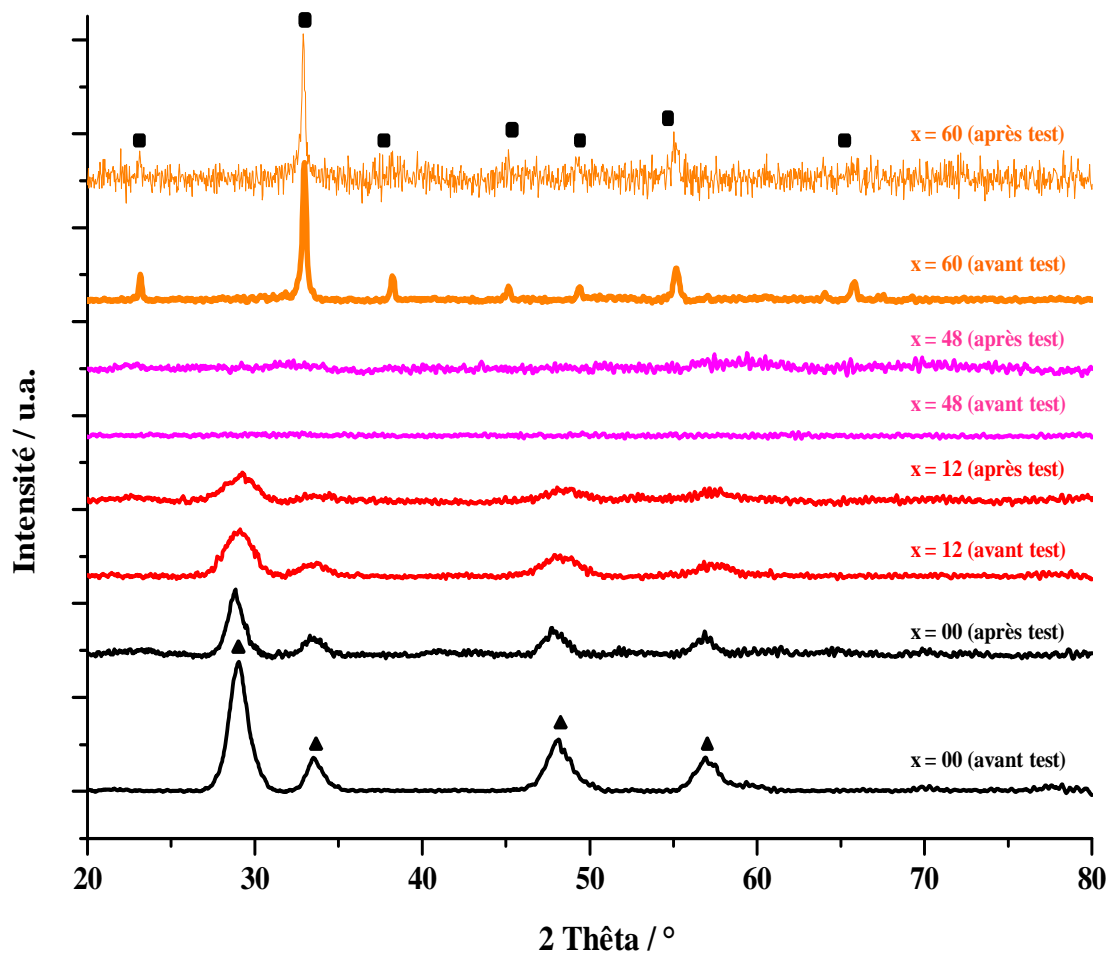


Figure III-41: Diffractogrammes des solides ZCM(x) avant et après test (▲: Zr_{0.4}Ce_{0.6}O₂ et ■: Mn₂O₃).

La comparaison des diffractogrammes RX avec ceux des solides frais révèle :

- (i) une diminution dans l'intensité des pics de diffraction attribués à la structure de type fluorine (ZCM(00) et ZCM(12)) ;
- (ii) une absence de changement significatif dans l'intensité des pics de diffraction attribué à la phase Mn_2O_3 (ZCM(60)) ;
- (iii) une faible augmentation de la taille des cristallites des oxydes (Tableau III-22) ;
- (iv) une absence de nouvelle phase.

Echantillon	Taille de cristallites / nm	
	Avant test	Après test
ZCM(00)	4,5	4,9
ZCM(12)	2,8	3,4
ZCM(48)	-	-
ZCM(60)	30,6	31,3

Tableau III-22: taille de cristallites des oxydes identifiés par DRX dans les solides ZCM(x) avant et après test catalytique.

Les spectres Raman des solides WZCM(x) (échantillons calcinés à 400°C ayant subi un traitement par micro-onde) après test catalytique sont représentés sur la Figure III-42. Le spectre Raman de WZCM(00) après test catalytique présente les mêmes caractéristiques que celles observées avant test : une raie unique à 465 cm^{-1} attribuée à la vibration F_{2g} active en Raman et caractéristique de la structure cubique de la cérianite [13, 14]. Le même résultat est observé pour WZM(12) et WZCM(24) avec cependant une diminution de l'intensité de la raie située autour de 632 cm^{-1} . Pour WZM(36) et WZCM(48) on observe la disparition de la bande intense à 654 cm^{-1} attribuée précédemment à l'oxyde Mn_3O_4 . Par ailleurs, le spectre Raman de l'échantillon WZCM(60) présente sensiblement la même empreinte spectrale que celle obtenue avant test.

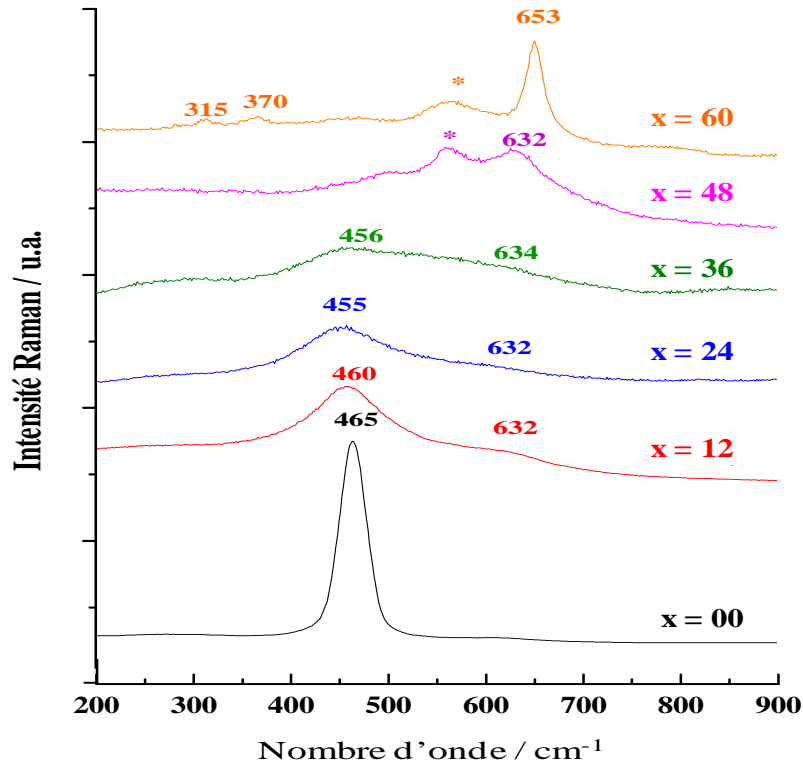


Figure III-42: Spectres Raman des solides WZCM(x) après test catalytique.

III .3 .2 . Évolution des propriétés texturales (Surface Spécifique)

La comparaison de la valeur des aires spécifiques des échantillons ZCM(12) et ZCM(48) avant et après test catalytique révèle un léger frittage en surface des particules de catalyseurs puisqu'une chute d'environ 10 % est enregistrée après le test catalytique (Figure III-43).

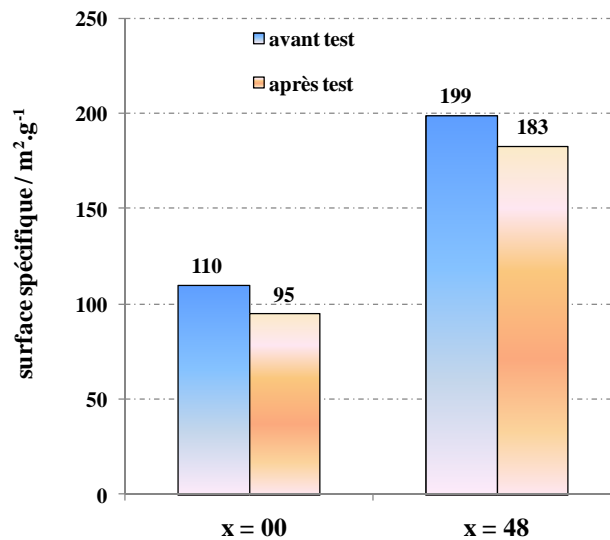


Figure III-43: surface spécifique des solides ZCM(12) et ZCM(48) avant et après test catalytique

Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la taille des cristallites enregistrée après le test catalytique. L'effet conjugué de la température et de l'eau formée au cours de la réaction d'oxydation du 1-butanol explique bien ce résultat.

III .3 .3 . Évolution des propriétés Redox (RTP-H₂)

Les profils RTP-H₂ obtenus pour les solides WZCM(x) avant et après test catalytique sont représentés sur la Figure III-44.

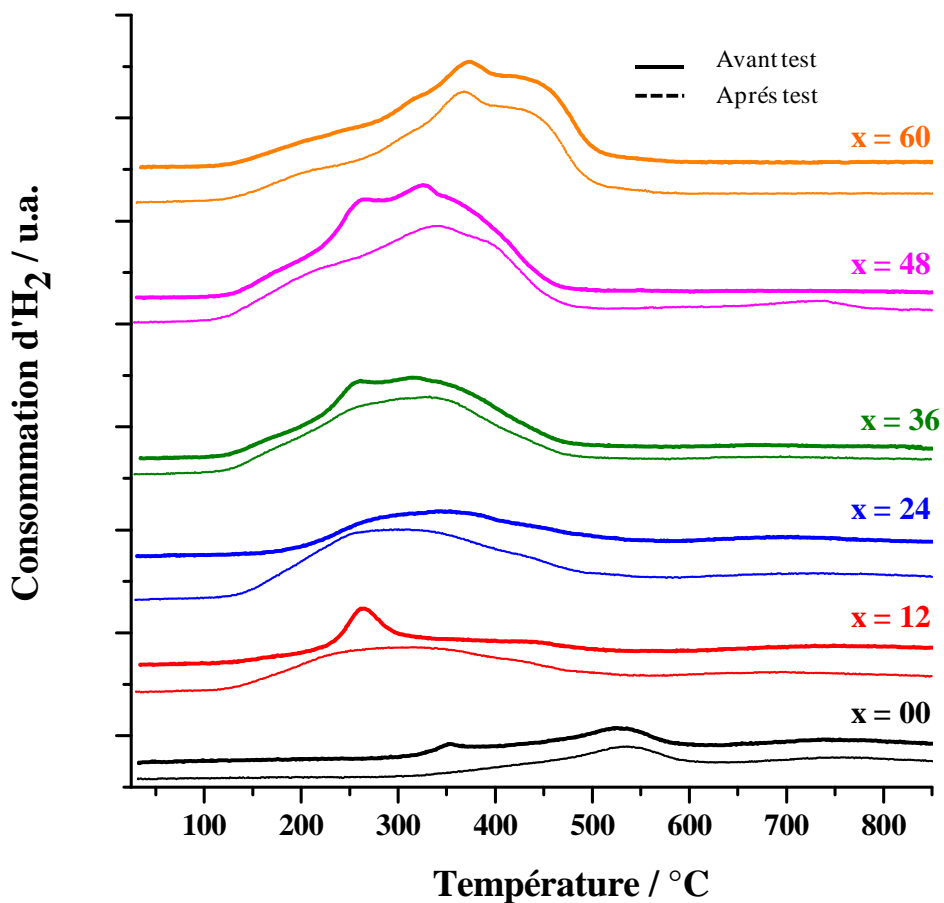


Figure III-44: Profils RTP-H₂ des solides WZCM(x) avant et après test catalytique

Nous observons certes une diminution de l'intensité du pic de réduction qui se trouve dans la région entre 200 et 300°C. Cependant des profils de réduction très similaires sont observés quelle que soit la composition de l'échantillon.

Dans le Tableau III-23 sont reportées les valeurs de consommation de dihydrogène et le nombre d'oxydation moyen du manganèse dans les différentes solides WZCM(x) calcinés sous air à 400°C avant et après test.

Echantillon	Consommation d'H ₂ en / μmol.g ⁻¹		Nombre d'oxydation moyen de Mn	
	Avant test	Après test	Avant test	Après test
WZCM(00)	492	396	-	-
WZCM(12)	1034	1478	-	-
WZCM(24)	1294	1571	2,9	3,3
WZCM(36)	2460	2477	3,3	3,4
WZCM(48)	3483	2912	3,4	3,2
WZCM(60)	3484	3439	3,2	3,2

Tableau III-23: consommation d'H₂ et Nombre d'oxydation moyen du Mn dans les solides WZCM(x) avant et après test catalytique.

On peut constater que les N.O.M. du Mn ne varient pas de manière significative après le test catalytique.

Tous ces résultats semblent indiquer que la réduction du catalyseur (par le 1-butanol) suivie de sa réoxydation (par l'O₂ de la phase gaz) ne modifient pas de manière significative les propriétés redox du catalyseur obtenues à la suite d'un cycle catalytique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Tang X et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 62(3-4) (2006) 265.
- [2] Mihai Alifanti et al., *Applied Catalysis B : Environmental* 70 (2007) 400-405.
- [3] A. Trovarelli, *Catalytic Science Series 2*, Imperial College Press (2002).
- [4] Qingjun Sun et al., *Materials Letters* 62 (2008) 2992-2994.
- [5] V. Sánchez Escribano et al., *Combustion and Flame* 153 (2008) 97–104.
- [6] M. Wolcyrz et al., *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 409–413.
- [7] G. Picasso et al., *Chem. Eng. J.* 126 (2007) 119–130.
- [8] H. Chen et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 195–204.
- [9] G Dell’Agli et al., *Solid State Ionics*, 127 (2000) 223-230.
- [10] T. Rao et al., *Catal. Commun.* 8 (2007) 1743–1747.
- [11] L. Jia et al., *J. Rare Earth* 26 (2008) 523–527.
- [12] J.H. De Boer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [13] P. Fornasiero et al., *J. Catal.* 187 (1999) 77–185.
- [14] G. Ranga Rao et al., *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2 (2003) 122-134.
- [15] D. Delimaris et al., *Appl. Catal. B.* 84 (2008) 303–312.
- [16] D. Michel et al., *J. Raman Spectrosc.* 5, 163 (1976).
- [17] P. Bouvier et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 569–578.
- [18] S. Wang et al., *Mter. Chem. Phys.* 68 (2001) 246-248.
- [19] G. Colon et al., *Catal. Today*, 50 (1999) 271.
- [20] A. Cabañas et al, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 561.
- [21] D.J. Kim et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2106.
- [22] S. Kanakaraju et al., *Thin Solid Films* 305 (1997) 191-195.

-
- [23] G. Colón et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 3717.
- [24] Yi-Fan Han et al., *Journal of Catalysis* 253 (2008) 261–268.
- [25] D. Terribile et al., *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
- [26] F. Buciuman et al., *Chem. Phys.*, 1 (1999) 185-190
- [27] W. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9041-9046.
- [28] L. Jia et al., *Journal des alliages et composés*, 545 (2008) 321-326.
- [29] A.A. Davinov et al., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, England 1990, Chap.1.
- [30] C.S. Riccardi et al., *Solid State Ionics* 180 (2009) 288–291.
- [31] V. Sanchez Escribano et al., *Combustion and Flame* 153 (2008) 97-104.
- [32] M. Grube et al., *Geoderma* 130 (2006) 324– 333.
- [33] J. Gutierrez-Ortiz et al., *Catal. Today* 107-108 (2005) 933.
- [34] H. C. Yao et al., *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [35] R. Lin et al., *Appl. Catal. A* 255 (2003) 331.
- [36] Yun Guo et al., *Catalysis Today* 126 (2007) 296–302.
- [37] L.F. Liotta et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 470–477.
- [38] Z.-Q. Zou et al., *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 468–477.
- [39] C. SCHMIDT et al., *Applied Surface Science*, 43 (1989) 11-16.
- [40] K. Omata et al., *Appl. Catal. A* 146 (1996) 255.
- [41] M. Machida et al., *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158–3164.
- [42] F. Larachi et al., *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236–250.
- [43] P. Burroughs et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1686.
- [44] J.Z. Shyu et al., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4964.
- [45] Di Castro et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, 48, 117–123.
- [46] E. Lopez-Navarrete et al., *J. Eur.Ceram. Soc.* 24 (2004) 3057.

- [47] C. D. Wagner et al., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, 1979.
- [48] M. Chigane et al., J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 2246–2251.
- [49] Qingde Zhang et al., Journal of Mole. Catal. A: Chem. 263 (2007) 149–155.
- [50] M. A. Langell et al., J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), May/Jun 1996 (1656-1661).
- [51] B. Djurfors et al., Acta Mater. 2005, 53, 957.
- [52] M. Toupin et al., Chem. Mater. 2002, 14, 3946.
- [53] B. Aellach et al., Catal. Lett. 135 (2010) 197–206.
- [54] F. Wyrwalski et al., Catal. Lett. 137 (2010) 141–149.
- [55] S. Imamura et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 75-80.
- [56] J. Hermia et al., Catal. Today 17 (1993) 349–358.
- [57] P. Papaefthimiou et al., Appl. Catal. B: Environ. 13 (1997) 175–184.

Chapitre IV:

Synthèse et caractérisation de catalyseurs monolithiques à base de Ce, Zr et Mn. Études des performances catalytiques en oxydation du 1-butanol

CHAPITRE

4

*Synthèse et caractérisation de catalyseurs
monolithiques à base de Ce, Zr et Mn. Étude
des performances catalytiques en oxydation
du 1-butanol*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	193
I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES.....	194
I.1 . Traitements préliminaires des monolithes	194
I .1 .1 . Préparation des échantillons	194
I .1 .2 . Traitements préliminaires des monolithes	195
I.2 . Calcul des paramètres géométriques	195
I.3 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits (préparation en une seule étape).....	197
I .3 .1 . Préparation du sol d'enduction	197
I .3 .2 . Enduction des supports	198
I .3 .3 . Traitement thermique.....	198
I .3 .4 . Viscosité cinématique et masse volumique	199
I .3 .5 . Liste et notation des échantillons préparés	200
I.4 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (Préparation en deux étapes) .	200
I .4 .1 . Enduction des supports	200
I .4 .2 . Imprégnation de la phase active.....	201
I .4 .3 . Liste et notation des échantillons préparés	201
II . CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES	202
II .1 . Catalyseurs monolithiques enduits.....	202
II .1 .1 . Bilan massique	202
II .1 .2 . Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X (DRX).....	203

a . Diffraction des rayons X des sols calcinés.....	203
b . Diffraction des rayons X des monolithes enduits	204
II .1 .3 . Propriétés texturales	206
a . Surface spécifique et volume poreux des sols.....	206
b . Surface spécifique des monolithes vierge et enduits	207
II .1 .4 . Spectroscopie Raman des monolithes vierge et enduits	208
II .1 .5 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	209
II .1 .6 . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) des monolithes vierge et enduits.....	210
II .2 . Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (préparation en 2 étapes).....	214
II .2 .1 . Bilan massique	214
II .2 .2 . Diffraction des rayons X des monolithes enduits et imprégnés.....	215
II .2 .3 . Surface spécifique des monolithes enduits et imprégnés.....	216
II .2 .4 . Microscopie électronique à balayage (MEB)	217
III . PERFORMANCES CATALYTIQUES EN OXYDATION DU 1-BUTANOL.....	218
III .1 . Catalyseurs monolithiques enduits	219
III .2 . Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés	222
III .3 . Conclusions	224
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	227

INTRODUCTION

La première application développée des monolithes en catalyse fut le traitement des gaz d'échappement des véhicules automobiles [1]. Après, ce fut le succès assuré dans toute la branche environnementale en tant que filtre ou catalyseur: pots catalytique (catalyseurs à trois voies) [2], purification des gaz d'échappement automobile [3, 4], diminution des taux de NO_x émis dans l'atmosphère par les cheminées des centrales de production d'électricité par des procédés de réduction catalytique sélective [3, 5] et destruction des composés organiques volatils [6-15].

Au cours de ces dernières années, il y a eu une augmentation significative de l'intérêt de la production et de l'utilisation des monolithes. Ceci est dû principalement aux propriétés que ces matériaux offrent, notamment une surface géométrique importante, une grande résistance mécanique, une stabilité thermique importante, une faible perte de masse ainsi qu'une séparation facile des produits.

Deux types de monolithes peuvent être distingués : les monolithes métalliques et les monolithes en céramique. Il existe de nombreuses variétés de monolithes en céramique dont la cordiérite, de formule $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, est la plus souvent utilisée, particulièrement comme support de catalyseurs. La composition basée sur la cordiérite possède une combinaison unique de plusieurs caractéristiques critiques :

- Résistance aux chocs thermiques du à un coefficient d'expansion bas
- Porosités et distribution de la taille des pores convenable pour faciliter la bonne adhésion avec la couche d'enduction.

Il a été clairement montré dans le chapitre III que les poudres des oxydes ternaires à base de Ce, Zr et Mn sont des bons catalyseurs pour la réaction d'oxydation du 1-butanol. Vu les avantages que représentent les supports monolithiques,

notamment pour des applications industrielles, cette étude a pour but le dépôt des oxydes mixtes à base de Ce, Zr et Mn sur un support monolithique de type cordiérite.

Après une description de la nature et des propriétés géométriques des supports monolithiques utilisés, les différentes étapes de préparation des deux types de catalyseurs préparés seront détaillées. :

i) Le dépôt sur le support monolithique des trois éléments Ce, Zr et Mn en une seule étape en utilisant la technique d'enduction (washcoating en anglais)

ii) Enduction des monolithes, par $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ puis introduction de Mn par la technique d'imprégnation humide.

Les catalyseurs monolithiques sont ensuite caractérisés à différentes étapes de la préparation par différentes techniques physico-chimiques. Enfin, l'évaluation de leurs performances catalytiques dans l'oxydation totale du 1-butanol permettra de les comparer aux catalyseurs en poudre.

I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES

I.1. Traitements préliminaires des monolithes

I.1.1. Préparation des échantillons

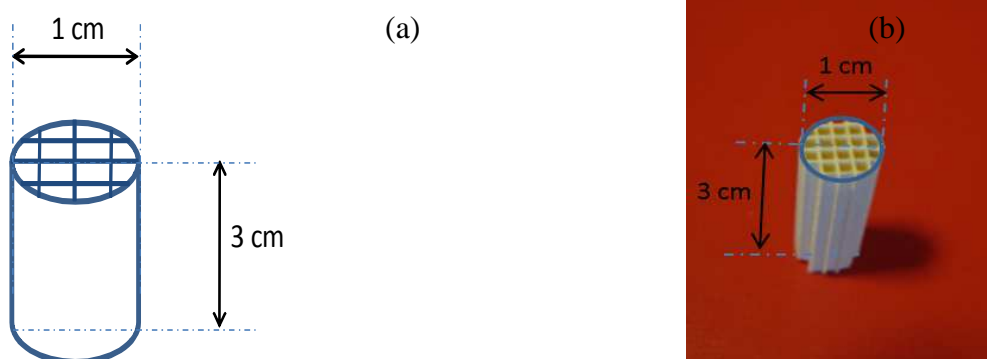


Figure IV-1: Schéma (a) et photo (b) d'un monolithe cylindrique en cordiérite 200 cpsi.

Des supports monolithiques en nid d'abeille de type cordiérite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), fabriqués par la société (Corning Company, U.S.A) ont été utilisés. Ils sont caractérisés par une densité 200 canaux par pouce carré (cps: channel

per square inch en anglais). Des morceaux de forme cylindrique de 1 cm de diamètre et 3 cm de longueur ont été taillés dans le bloc de cordiérite comme indiqué sur la Figure IV-1.

I.1.2. Traitements préliminaires des monolithes

Les monolithes sont lavés avec l'acide nitrique concentré (65%) afin de laver leur surface et enlever les impuretés dans les pores du monolithe. La méthode utilisée consiste à immerger les monolithes dans l'acide nitrique concentré à 65% dans un bécher pendant 2 heures. Les monolithes sont ensuite lavés à l'eau ultra pure, séchés à 120°C dans l'étuve ventilée pendant 2 heures puis calcinés à 300 °C pendant 1 heure. Afin d'établir un bilan massique, les monolithes sont pesés à chaque étape de la préparation.

I.2. Calcul des paramètres géométriques

Afin de déterminer les paramètres géométriques des monolithes, leurs dimensions ont été mesurées avec un pied à coulisse. La densité apparente a été estimée par pesée. Les paramètres géométriques ont été déterminés à partir des valeurs du côté du canal (d_{ch}) et de l'épaisseur du canal (l_{ch}) (Figure IV-2). Ces paramètres ont été calculés à l'aide des formules mathématiques suivantes :

$$\text{Densité des cellules (mm}^{-2}\text{)} \quad n = \frac{1}{d_{ch}^2} \quad (\text{Éq. IV-1})$$

$$\text{Surface géométrique (mm}^{-1}\text{)} \quad GSA = 4n(d_{ch} - l_{ch}) \quad (\text{Éq. IV-2})$$

$$\text{Fractions de surface ouverte (sans dimension)} \quad OFA = n(d_{ch} - l_{ch})^2 \quad (\text{Éq. IV-3})$$

$$\text{Diamètre hydraulique (mm)} \quad D_h = 4 \times \left(\frac{OFA}{GSA} \right) \quad (\text{Éq. IV-4})$$

$$\text{Facteur de résistance (mm}^{-2}\text{)} \quad R_f = 1,775 \times \frac{(GSA)^2}{(OFA)^3} \quad (\text{Éq. IV-5})$$

Facteur d'intégrité mécanique (sans dimension) $MIF = \frac{l_{ch}^2}{d_{ch}(d_{ch} - l_{ch})}$ (Éq. IV-6)

Facteur d'intégrité thermique (sans dimension) $TIF = \frac{d_{ch}}{l_{ch}}$ (Éq. IV-7)

Facteur de transfert thermique (mm⁻²) $H_s = 0,9 \times \frac{(GSA)^2}{OFA}$ (Éq. IV-8)

Le Tableau IV-1, regroupe les différents paramètres géométriques des supports utilisés.

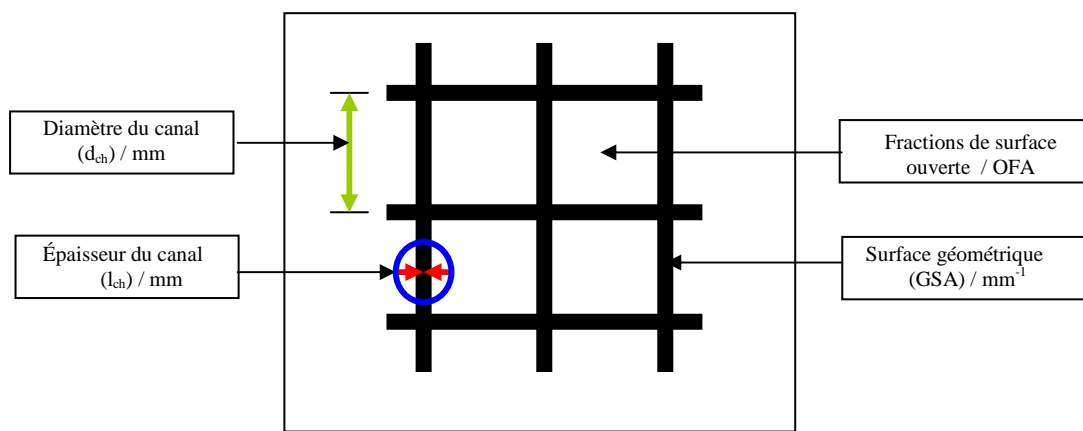


Figure IV-2: Paramètres géométriques pour un support de type monolithe avec des canaux carrés.

Paramètres Géométriques	Cpsi	d_{ch} / mm	l_{ch} / mm	n / mm ⁻²	GSA / mm ⁻¹	OFA	D_h / mm	TIF	MIF	Rf / mm ⁻²	Hs / mm ⁻²
Cordiérite	200	1,80	0,30	0,31	1,85	0,69	1,50	6,00	0,08	18,18	4,44
Cordiérite	400	1,30	0,25	0,59	2,49	0,65	1,04	5,20	0,05	42,42	9,35
Cordiérite	600	1,00	0,20	1,00	3,20	0,64	0,80	5,00	0,05	69,34	14,40

Tableau IV-1: Paramètres géométriques de support de type monolithe en nid d'abeilles.

Les paramètres géométriques sont très importants pour le choix du substrat, de la densité des canaux et du diamètre du mur des canaux. En effet, selon les conditions de travaux du catalyseur, on sélectionnera des paramètres qui fourniraient une grande géométrique ou une grande résistance thermique ou mécanique. Par exemple, si on compare les valeurs des paramètres géométriques des monolithes utilisés avec un

autre support de type cordiérite mais 600 cpsi (voir Tableau IV-1), on constate une augmentation significative des facteurs d'intégrités, thermique (TIF) et mécanique (MIF) de 5 (600 cpsi) à 6 (200 cpsi) pour le TIF et de 0,05 (600 cpsi) à 0,08 (200 cpsi) pour le MIF, ces deux facteurs sont très importants dans les réactions en catalyse hétérogène. Par contre, on observe une diminution de la surface géométrique de 3,2 (600 Cpsi) à 1,85 (200 Cpsi).

I .3 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits (préparation en une seule étape)

I .3 . 1 . Préparation du sol d'enduction

Les supports monolithiques vierges étudiés présentent une surface spécifique faible ($\sim 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Le dépôt d'une couche sur le support monolithique permet une augmentation de la surface spécifique. Cette couche d'enduction, appelée également second support, peut-être déposée par la technique d'enduction, plus connue sous le nom de « washcoating ». Rappelons que cette technique nécessite la préparation d'un sol du second support en utilisant la technique sol-gel ayant une viscosité optimale qui permet le dépôt d'un film homogène avec une bonne adhérence. Dans cette étude le challenge est d'obtenir un sol d'oxyde binaire $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ ou ternaire $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (avec $x = 0; 0,12; 0,48$ % atomique) avec une viscosité adéquate. Afin d'optimiser la viscosité, nous avons varié la concentration des solutions utilisés pour la synthèse du sol. Une concentration de $0,3 \text{ mole.L}^{-1}$ a permis d'avoir une viscosité optimale.

Le protocole de préparation du sol est le même que celui décrit auparavant dans le Chapitre III, paragraphe I.1.

Les sols préparés seront notés Sol ZCM(x), dont x représente le pourcentage massique de Mn sous forme de MnO_2 .

I.3.2. Enduction des supports

L'étape d'enduction consiste à immerger, pendant une heure, chaque monolithe dans un pilulier de 12 mL contenant le sol préparé. (Figure IV-3). Afin d'éliminer l'excès du sol, les canaux des monolithes sont soufflés par un faible courant d'argon (environ $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

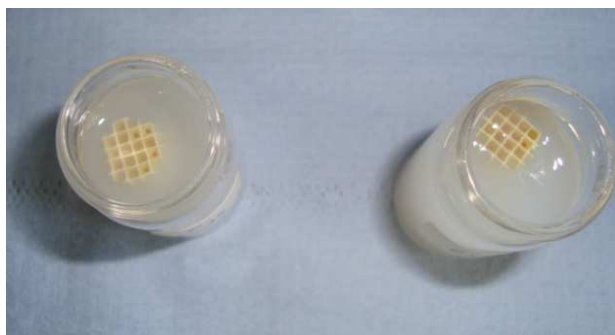


Figure IV-3: Photo de l'étape d'enduction des supports monolithique en cordiélite 200 cpsi.

I.3.3. Traitement thermique

Les conditions de séchage et de calcination sont des paramètres importants, pour l'obtention d'un film enduit avec une bonne stabilité thermique et une bonne adhérence à la surface du monolithe. En effet, une grande vitesse de chauffe conduirait à la fracture (craquage) du film déposé. Pour cette raison, le séchage est réalisé à température ambiante et la calcination avec des vitesses de chauffe faibles incluant des paliers. Les supports enduits sont d'abord laissés à l'air libre pendant une nuit pour maturation, puis calcinés sous air statique à 500°C dans un four à moufle selon le profil de température décrit dans la Figure IV-4.

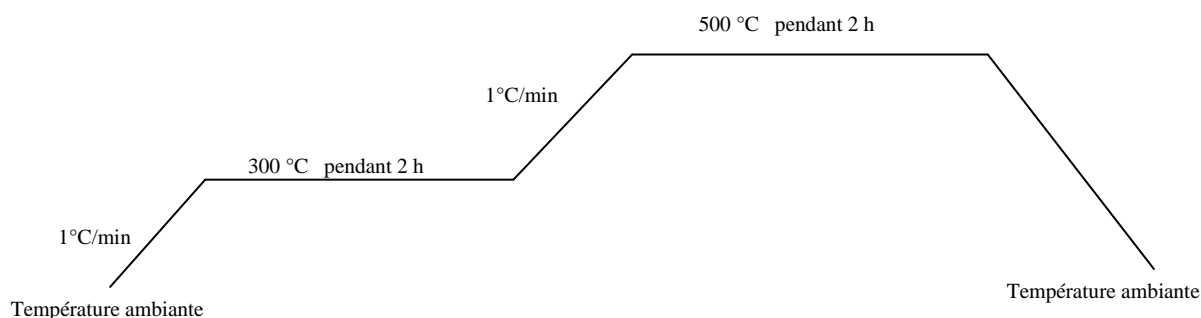


Figure IV-4: Profil de calcination des catalyseurs monolithiques.

I.3.4. Viscosité cinématique et masse volumique

La viscosité cinématique des solutions d'enductions préparées a été mesurée pendant l'enduction des supports en utilisant un viscosimètre à bille sphérique en acier inoxydable. La masse volumique apparente, utilisée dans le calcul de la viscosité, a été déterminée par la pesée d'un volume de 1 mL de sol mesuré à l'aide d'une micro-pipette Eppendorf. Le Tableau IV-2 présente les différentes valeurs de viscosité et de masse volumique des sols ZCM(x) obtenus.

Sol	Viscosité / mPa.s	Masse volumique apparente / g.cm ⁻³
Sol ZCM(00)	3,62	0,86
Sol ZCM(12)	3,14	0,83
Sol ZCM(48)	1,42	0,84

Tableau IV-2: Viscosité cinématique et masses volumiques apparentes des sols ZCM(x)

On peut constater que la viscosité cinématique des sols ZCM diminue en fonction du pourcentage de manganèse incorporé dans la structure.

Ainsi les résultats obtenus montrent que la viscosité cinématique semble diminuer de façon linéaire en fonction du pourcentage de Mn incorporé. (Figure IV-5)

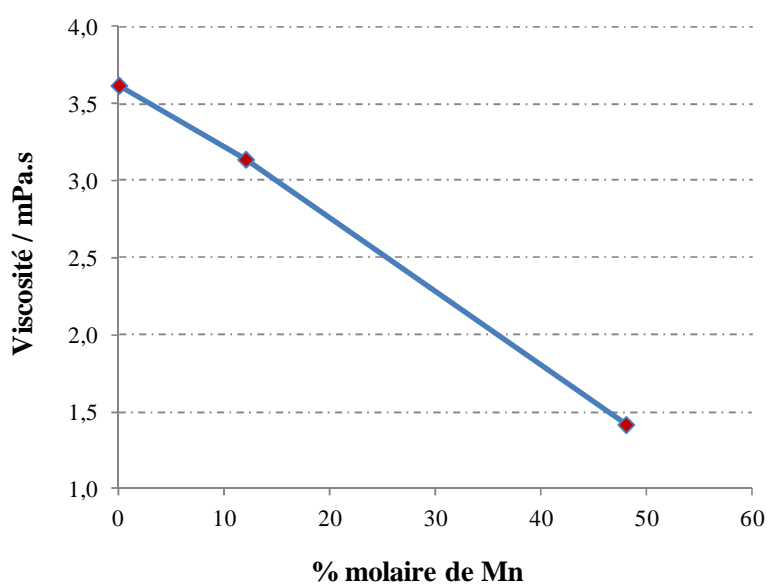


Figure IV-5: évolution de la viscosité en fonction du % molaire du manganèse.

I .3 .5 . Liste et notation des échantillons préparés

Trois échantillons pour chaque type de sol ont été préparés dont un servira pour la caractérisation, le deuxième pour le test catalytique et le dernier en réserve pour la traçabilité.

La nomenclature adoptée est la suivante : UZCM(x) indique que le monolithe est enduit avec un sol précurseur $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$.

Par exemple l'échantillon UZCM (12) est un monolithe en cordiérite enduit avec le sol $Zr_{0,4}Ce_{0,48}Mn_{0,12}O_2$. x représente le % atomique du manganèse.

Le Tableau IV-3 regroupe les différents échantillons préparés en une seule étape.

Echantillon	Notation
$Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ /cordiérite	UZCM(00)
$Zr_{0,4}Ce_{0,48}Mn_{0,12}O_2$ /cordiérite	UZCM(12)
$Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ /cordiérite	UZCM(48)

Tableau IV-3: Différents échantillons préparés en une seule étape.

I .4 . Préparation des catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (Préparation en deux étapes)

Dans le but d'étudier l'effet du mode d'ajout du manganèse, Nous avons également préparé une deuxième série de catalyseurs monolithique par imprégnation du support monolithique déjà enduit par le sol ZCM(00). De plus, pour examiner l'influence de la nature de précurseurs de départ (manganèse), deux sels précurseurs ont été utilisés : le nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ et le permanganate de sodium $NaMnO_4$, H_2O .

I .4 .1 . Enduction des supports

L'enduction des supports a été effectuée à partir du sol ZCM(00) préparé par la méthode sol-gel. Cette étape vise l'augmentation de la surface spécifique du support monolithique afin de mieux disperser la phase oxyde de Mn. La même procédure d'enduction utilisée dans le paragraphe I.3.2 a été suivie.

Après le traitement thermique, les monolithes sont pesés pour estimer le pourcentage de l'oxyde mixte Zr-Ce-O déposé, ce qui permettra le calcul de la masse du précurseur nécessaire pour atteindre la proportion de Mn souhaitée.

I.4.2. Imprégnation de la phase active

La technique adoptée est l'imprégnation par voie humide (avec excès de solvant) qui consiste à plonger les monolithes enduits dans une solution aqueuse du permanganate de sodium $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (produit commercial ALDRICH; P=97%) ou de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar; P=99.5%). Les solutions ont été préparés de façon à avoir des teneurs en MnO_x (calculés sur la base de MnO_2) de 5, 10, 15, 25 et 30 % en masse. Les solutions contenant les supports monolithiques sont soumises à une agitation mécanique pendant une nuit. L'excès de solution est ensuite évaporé à sec sur un bain de sable à une température comprise entre 50°C et 60°C. Il faut noter que lorsque la moitié de la solution est évaporée, les supports sont retournés afin d'éviter des gradients de concentration. Les catalyseurs sont ensuite séchés à 120°C dans une étuve ventilée pendant 3 à 4 h suivie d'une calcination sous air à 500°C dans un four à moufle selon le même profil de température décrit dans la Figure IV-4.

I.4.3. Liste et notation des échantillons préparés

Afin d'obtenir un nombre suffisant de catalyseurs pour les caractérisations et le test catalytique, trois échantillons ont été préparés pour chaque pourcentage massique en MnO_x ($x = 5; 10; 15; 25$ et 30%). La nomenclature adoptée est la suivante :

- U: signifie le monolithe en cordiérite vierge.
- UZC: indique que le monolithe est enduit avec le sol ZCM(00).
- N et M: pour indiquer la nature du précurseur utilisé pour l'imprégnation (N: permanganate de sodium et M: nitrate de manganèse)

Par exemple l'échantillon UZC(10N) est un monolithe en cordiérite enduit avec le sol ZCM(00) et imprégné par un sel précurseur de NaMnO_4 avec une teneur massique en MnO_x de 10% (calculée sur la base de la formation de 10% de MnO_2).

Le Tableau IV-4 regroupe les différents échantillons préparés en deux étapes.

Notation	Couche d'enduction	Nature du précurseur d'imprégnation	% MnO_x théorique visé
U	Monolithe vierge	Non imprégné	-
UZCM(00)	Sol ZCM (00)	Non imprégné	-
UZC(5N)	Sol ZCM (00)	NaMnO_4	5
UZC(10N)	Sol ZCM (00)	NaMnO_4	10
UZC(15N)	Sol ZCM (00)	NaMnO_4	15
UZC(25N)	Sol ZCM (00)	NaMnO_4	25
UZC(30N)	Sol ZCM (00)	NaMnO_4	30
UZC(5M)	Sol ZCM (00)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	5
UZC(30M)	Sol ZCM (00)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	30

Tableau IV-4: Différents échantillons préparés en deux étapes.

II. CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS MONOLITHIQUES

II.1. Catalyseurs monolithiques enduits

II.1.1. Bilan massique

Avant de caractériser les supports enduits, un bilan massique de l'enduction a été établi. Le Tableau IV-5 représente le bilan massique obtenu après une seule enduction d'un lot de supports monolithiques en cordiérite 200 cpsi et après calcination à 500°C .

Monolithe	UZCM(00)	UZCM(12)	UZCM(48)
m (monolithe vierge) / g	1,032	1,092	1,094
m (monolithe enduit-calciné) / g	1,129	1,125	1,118
% enduit *	8,59	2,94	2,13

Tableau IV-5: Bilans massiques des monolithes calcinés à 500°C .

* : pourcentage de la couche d'enduction déposée sur le monolithe par rapport à la masse de monolithe enduit et calciné.

A noter que pour le monolithe UZCM(00) deux enductions successives ont été nécessaires pour atteindre 8,6% d'enduit.

II.1.2. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X (DRX)

a. Diffraction des rayons X des sols calcinés

Les sols ZCM(x) (avec $x = 0; 12$ et 48) ont été caractérisés par diffraction des rayons X après calcination à 500°C . Leurs diffractogrammes sont présentés dans la Figure IV-6.

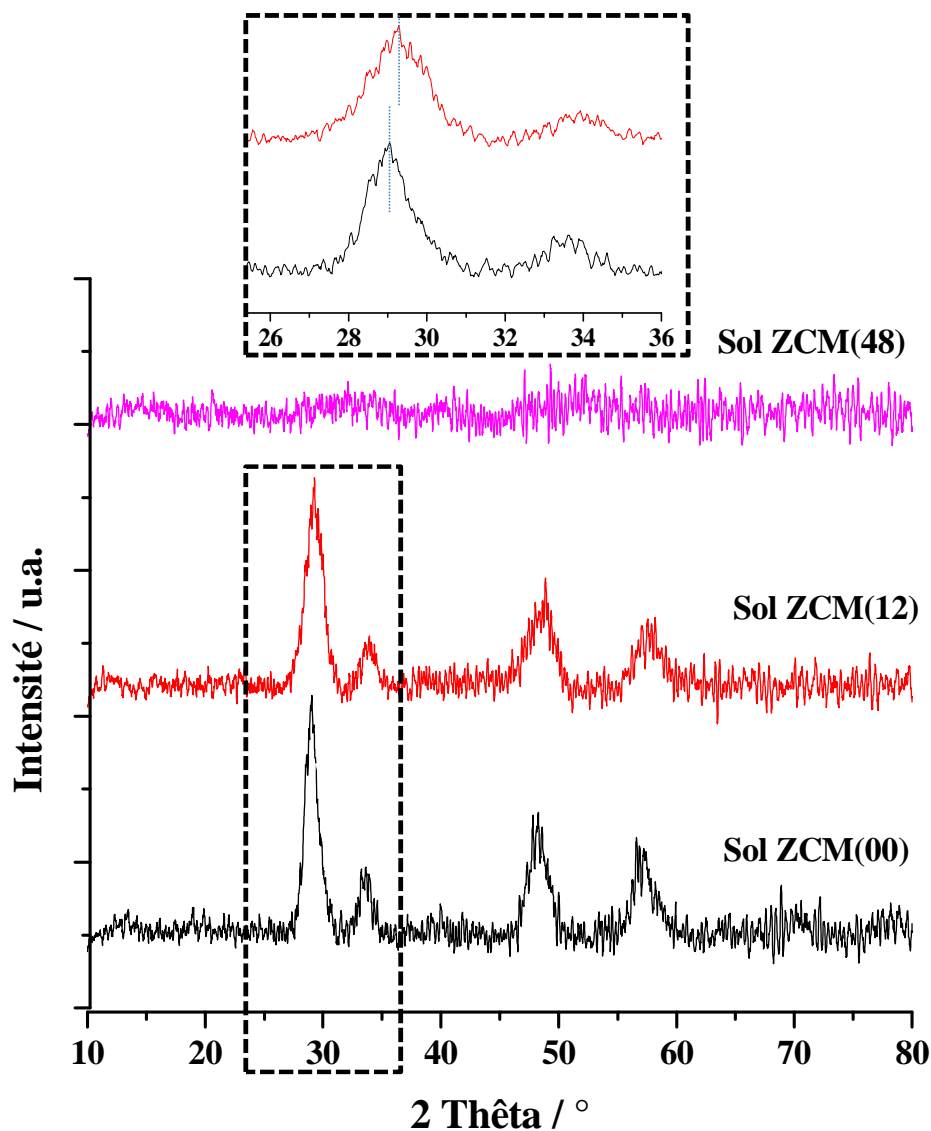


Figure IV-6: Diffractogramme des sols ZCM calcinés à 500°C (\blacktriangle : $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$).

Les diffractogrammes des sols sont similaires à ceux obtenus par la méthode sol-gel et calcinés par voie thermique à 500°C (voir chapitre III, partie II.3.1).

Le diffractogramme du sol ZCM(00) présente une phase proche de la phase mixte $Zr_{0,40}Ce_{0,60}O_2$ (Fiche PDF N° 00-038-1439). Lorsqu'on ajoute une faible quantité de manganèse, les raies de diffraction du sol ZCM(12) présentent un décalage systématique de 2θ vers les hautes valeurs de θ tout en préservant la structure type fluorine de la cérine. Ceci peut s'expliquer par la formation de solution solide Zr–Ce–Mn–O. De plus, l'absence des pics de diffraction d'oxydes de manganèse et de zirconium confirmerait la formation d'une solution solide.

L'augmentation de l'angle de diffraction implique une diminution du paramètre « a » de la maille cubique hôte de la cérine. Ceci est en accord avec les rayons ioniques de Zr et Mn qui sont plus petits que celui de Ce (Ce^{4+} ($r = 0,97\text{\AA}$), Zr^{4+} ($r = 0,84\text{\AA}$) et Mn^{n+} ($Mn^{2+} = 0,83\text{\AA}$, $Mn^{3+} = 0,64\text{\AA}$, et $Mn^{4+} = 0,53\text{\AA}$)), et qui conduiraient à la compaction de la maille par substitution de Ce par Zr et/ou Mn. L'incorporation de 48% de Mn (échantillon ZCM(48)) détruit la structure type fluorine et conduit à une phase amorphe au sens de la diffraction X. Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction de ZCM(12) sont plus petites que dans le cas de ZCM(00), ce qui se traduit par la diminution de la taille des cristallites avec l'ajout de Mn. Ce résultat sera confirmé par la physisorption de N_2 liquide plus loin dans ce chapitre.

Il semble donc que la diminution de la concentration des précurseurs dans l'éthanol et le changement du traitement thermique ne modifie pas la structure des oxydes mixtes obtenus après calcination à 500°C .

b . Diffraction des rayons X des monolithes enduits

Les diffractogrammes du support brut (U) et des supports enduits UZCM(x) sont reproduits dans la Figure IV-7a. Un élargissement du domaine angulaire de 2θ allant de 27 à 32° permet de mieux observer les différences entre les monolithes enduits (Figure IV-7b).

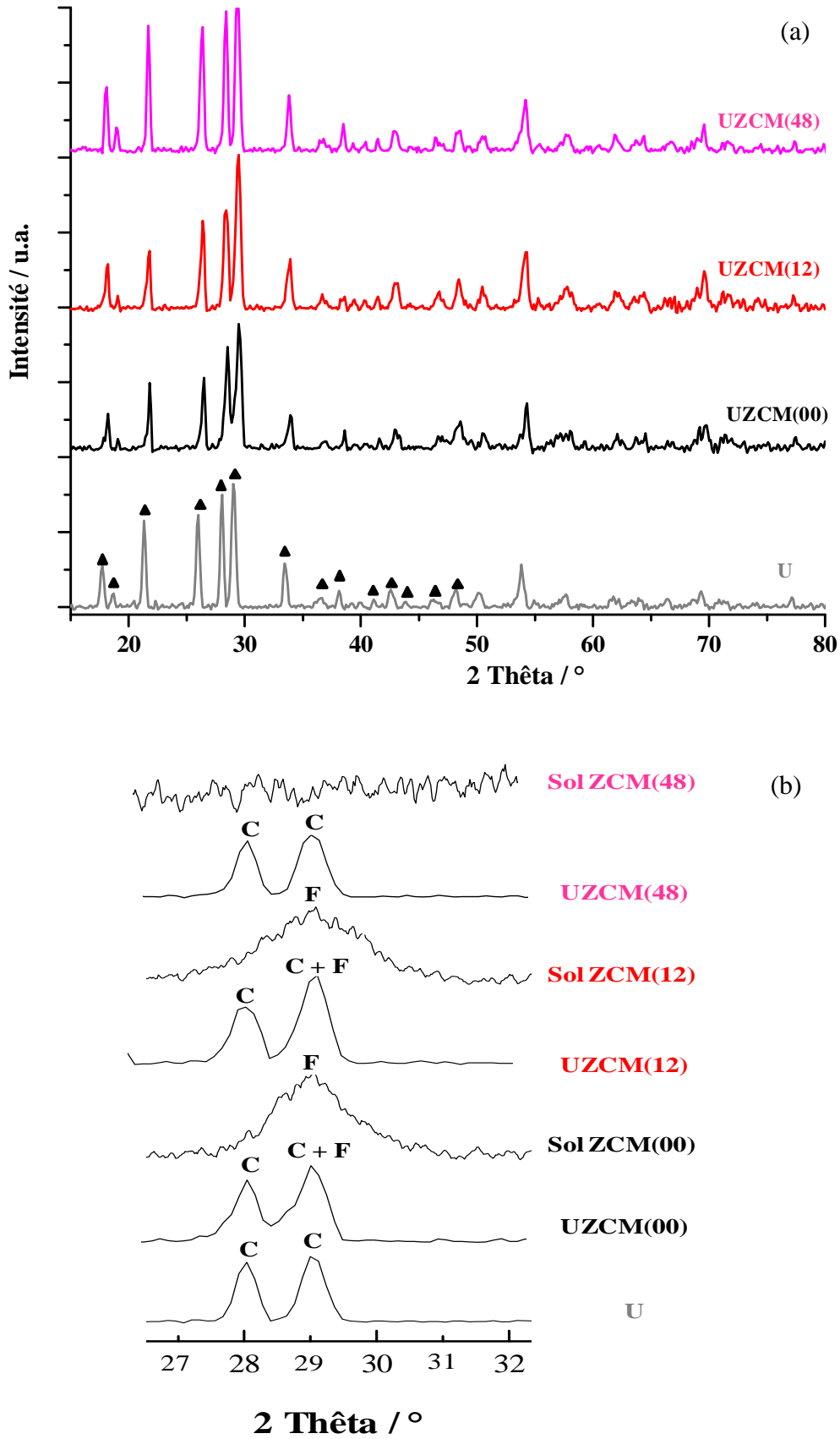


Figure IV-7: (a) Diffractogrammes des monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C (▲: cordiérite) et (b) zoom sur les diffractogrammes des sols et des monolithes enduits (C: cordiérite et F: cérianite).

Sur tous les diffractogrammes de la Figure IV-7a on observe des raies de diffraction caractéristiques de la phase de cordiérite (Fiche PDF N° 00-013-0294). Une superposition des diffractogrammes des sols et des monolithes enduits est présentée dans la Figure IV-7b. Les diffractogrammes des monolithes enduits UZCM(00) et UZCM(12) présentent une augmentation de l'intensité de la raie autour de $2\theta = 29^\circ$ par rapport à celle à $2\theta = 28^\circ$. Ces résultats semblent confirmer la présence de la structure type fluorine de la couche d'enduction (sol ZCM(00) et du sol ZCM(12)) déjà observée pour les sols seuls. M. Luo [9] à observé plutôt une augmentation de l'intensité de la raie autour de $2\theta = 28^\circ$ par rapport à celle à $2\theta = 29^\circ$ sur des catalyseurs monolithiques de type Pd/CeO₂-Y₂O₃/cordiérite. Cette différence est due essentiellement à la formation d'une solution solide, Zr-Ce-O pour le sol ZCM(00) et de Zr-Ce-Mn-O pour le sol ZCM(12) qui fait décaler les pics de la structure type fluorine vers les hautes valeurs de θ . Le diffractogramme UZCM(48) est superposable à celui du support vierge (U), ce qui est en accord avec la structure amorphe de la couche d'enduction (Sol ZCM(48)).

II.1.3. Propriétés texturales

a. Surface spécifique et volume poreux des sols

Les sols ZCM(x) d'enduction calcinés à 500°C ont été caractérisés par physisorption d'azote liquide, la surface spécifique, ainsi que les volumes poreux et les rayons des pores ont été calculée par la méthode BET-BJH. Le Tableau IV-6 rassemble les différents résultats obtenus.

Echantillon	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{poreux}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$r_{\text{pore}} / \text{Å}$
Sol ZCM(00)	78	0,082	17,82
Sol ZCM(12)	95	0,078	16,57
Sol ZCM(48)	186	0,153	16,55

Tableau IV-6: Propriétés texturales des sols ZCM(x) calcinés à 500°C.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de manganèse au système Zr-Ce-O (sol ZCM(00)) à un effet très positif sur la surface spécifique et le volume poreux puisque ceux-ci doublent pour le sol ZCM(48). En comparaison avec ceux obtenus par la méthode sol-gel avec une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ et calcinés sous un débit d'air (voir chapitre III, Tableau III-4), une diminution de la surface spécifique de l'ordre de 10% est observée. Cette diminution s'explique par les changements de la concentration du précurseur dans l'éthanol (0,3 mole.L⁻¹) et aux traitements thermiques (sous air statique). Par ailleurs, les surfaces spécifiques sont en accord avec les résultats de la diffraction X. En effet, les échantillons qui présentaient de grandes largeurs à mi-hauteur, c'est-à-dire de petites tailles de cristallites, présentent de grandes surfaces spécifiques. Les valeurs de S_{BET} obtenues sont élevées et satisfaisantes pour réaliser l'enduction des monolithes.

b . Surface spécifique des monolithes vierge et enduits

Les valeurs de la surface spécifique des monolithes enduits UZCM(x) et calcinés à 500°C sont données dans le Tableau IV-7.

Echantillon	$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$ (monolithe)	$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$ (sol ZCM(x))	Pourcentage d'enduction / %
U	0,5	-	-
UZCM(00)	7,1	78	8,59
UZCM(12)	3,2	95	2,94
UZCM(48)	3,9	186	2,13

Tableau IV-7: Valeurs des S_{BET} pour les monolithes enduits UZCM(x) et calcinés à 500°C.

D'après les résultats du tableau, la surface spécifique du monolithe enduit et calciné à 500°C augmente de façon significative par rapport à un monolithe non enduit (support vierge), qui possède une surface spécifique de l'ordre de 0,5 m².g⁻¹. De plus, la charge déposée de la couche d'enduction sur le support et la surface spécifique évoluent de la même façon. En effet, si nous multiplions la surface

spécifique du sol ZCM(x) par le pourcentage d'enduction et on ajoute la surface du monolithe vierge ($0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) nous retrouvons quasiment la surface spécifique du monolithe enduit. Ce résultat semble indiquer que le monolithe est bien recouvert par le sol.

Cependant, la plus grande surface pour UZCM(00) s'explique par la plus grande quantité de la couche d'enduction. C'est ce support enduit qui servira à l'imprégnation du manganèse (cf. partie II. 2)

II.1.4. Spectroscopie Raman des monolithes vierge et enduits

Les spectres Raman des monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C et celle du support vierge (U) sont représentés sur la Figure IV-8.

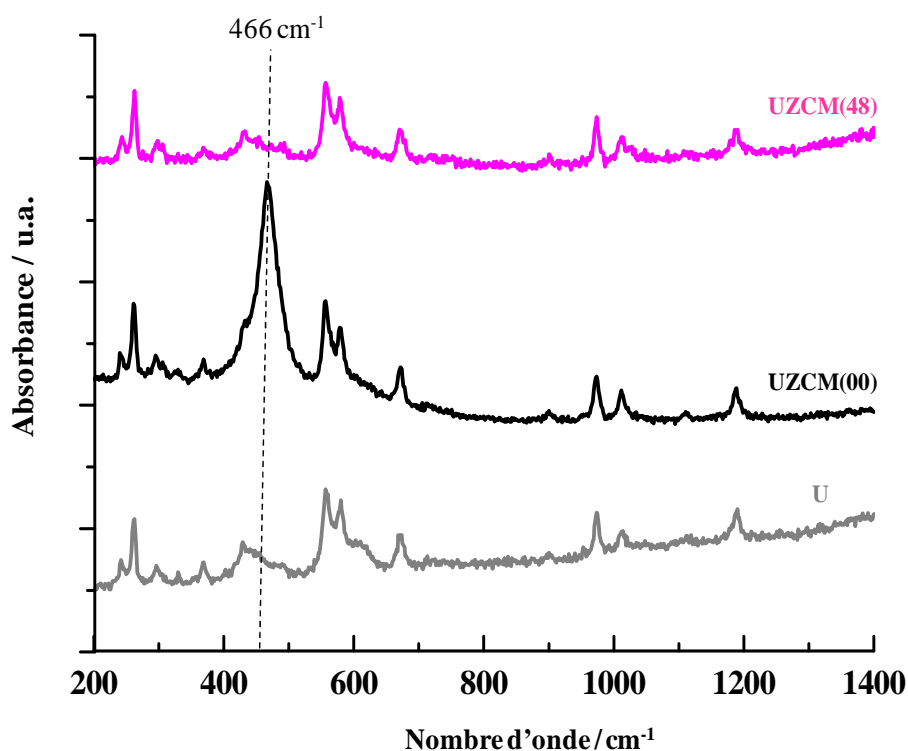


Figure IV-8: Les spectres Raman des monolithes UZM(x) calcinés à 500°C (U: support brut).

Le spectre Raman du support brut (U) est semblable à celui obtenu par Zhao Leihong et al [8]; il est caractéristique de la phase cordiérite. Le monolithe UZCM(00) révèle en plus de la phase cordiérite, un pic intense à 466 cm^{-1} attribué à la vibration F_{2g} active en Raman et qui est caractéristique de la structure fluorine

[16, 17]. UZCM(48) présente les mêmes caractéristiques spectrales que celles observées pour le support brut (U). Ces résultats sont en accord avec la diffraction des rayons X, qui a montré la formation de la structure cubique type fluorine pour UZCM(00), et une phase amorphe pour UZCM(48).

II.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des supports en cordiérite enduits par les sols ZCM(x) ($x = 0$ et 48) a été étudiée par microscopie électronique à balayage. En effet, cette technique permet de mettre en évidence la qualité du film d'enduction déposé. Ces images ont été prises après métallisation des différents supports par une couche d'or afin de les rendre conducteurs. Les images MEB des supports monolithiques enduits et calcinés sont présentées dans la Figure IV-9.

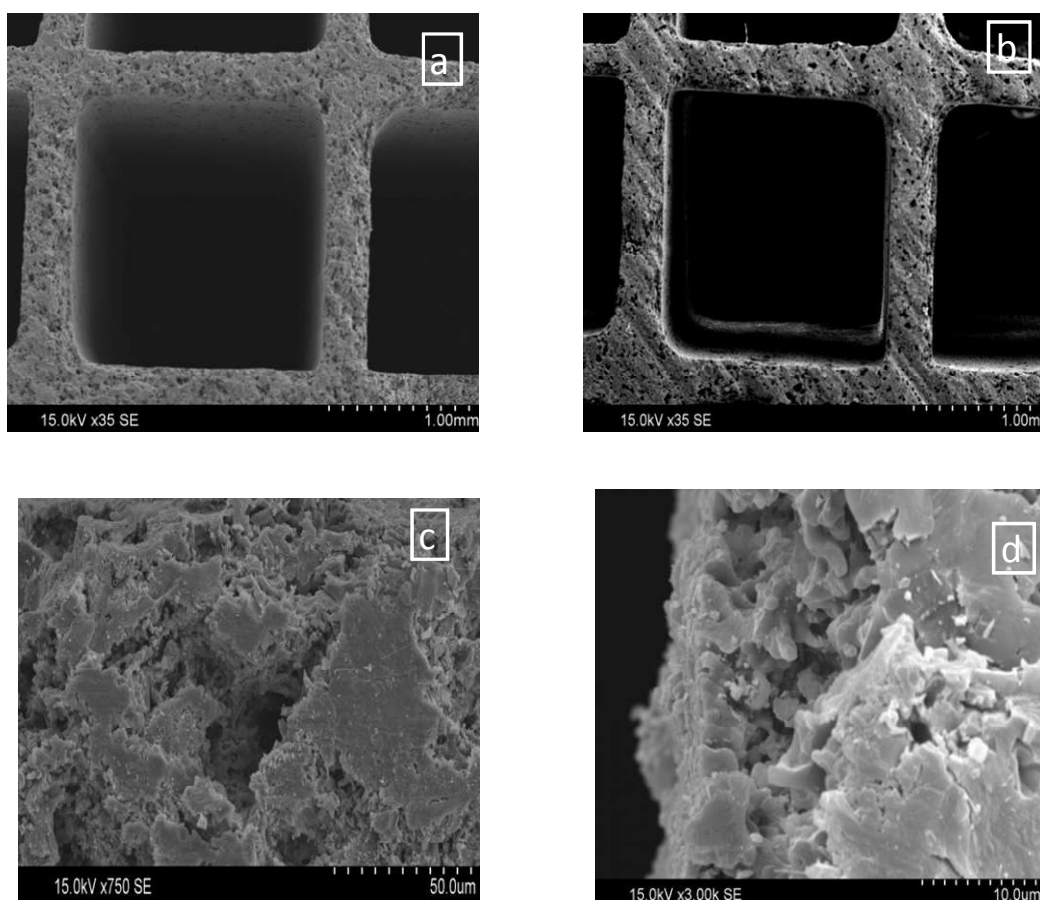


Figure IV-9: Images MEB des monolithes en cordiérite 200 cpsi: support brut (a), support enduit par le sol ZCM(00) et calciné à 500 °C (b et c) et support enduit par le sol ZCM(48) et calciné à 500 °C (d)

La comparaison des images MEB du support brut (Figure IV-9a) et celle enduit (Figure IV-9b) révèle l'apparition de la couche d'enduction autour des parois des canaux. Par ailleurs, sur les images MEB de la surface externe du support enduits (Figure IV-9c et IV-9d) on observe un réseau d'agrégats constitués de particules et des pores. La morphologie de surface semble confirmer le non homogénéité du film déposé sur le support monolithique.

II .1 .6 . Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) des monolithes vierge et enduits

Les monolithes enduits UZCM(x) (x = 0 et 48) calcinés à 500°C et le support brut ont été analysés par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX). Pour chaque échantillon, les niveaux 1s du carbone, 1s de l'oxygène, 1s du magnésium, 2p de l'aluminium, 2p du silicium, 3s et 2p du manganèse, 3d du cérium et 3d du zirconium ont été examinés. Le photopic 1s du carbone de contamination à 285 eV a servi de référence interne pour le calcul des énergies de liaison des autres niveaux.

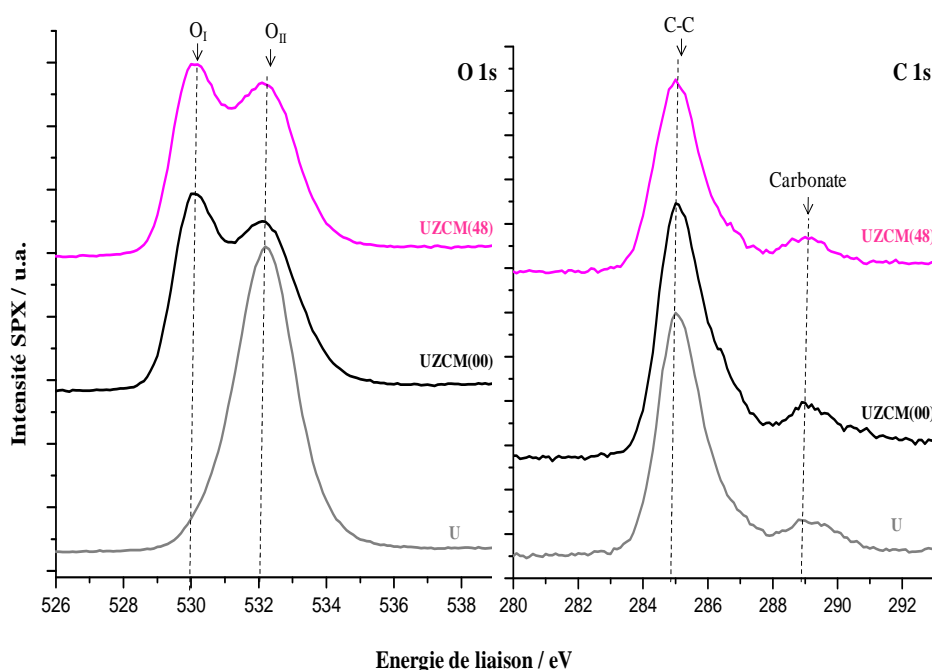


Figure IV-10: Photopics C 1s et O 1s enregistrés sur des monolithes UZM(x) calcinés à 500°C.

La Figure IV-10 montre les photopics C 1s et O 1s obtenus pour les différents monolithes vierge et enduits. Deux composantes principales sont observées à 289 et 285 eV caractéristiques du carbone sous la forme de carbonate [18] et carbone de contamination [19] respectivement. Deux contributions sont également observés pour le photopic de l'oxygène à environ 530 et 532eV attribués respectivement aux oxygènes de réseau de la couche d'enduction [20, 21] (notée O_I) et au oxygène de Al₂O₃ du support vierge [22] (notée O_{II}).

Le spectre du Ce 3d a été décomposé en huit composantes (voir chapitre III, partie II.1.9), le monolithe UZCM(48) présent une composante significative provenant de l'émission Auger du couche (LMM) de Mn (900,69 eV). Les décompositions des spectres SPX (Ce3d) des monolithes UZCM(x) (x=0 et 48) sont représentées sur la Figure IV-11.

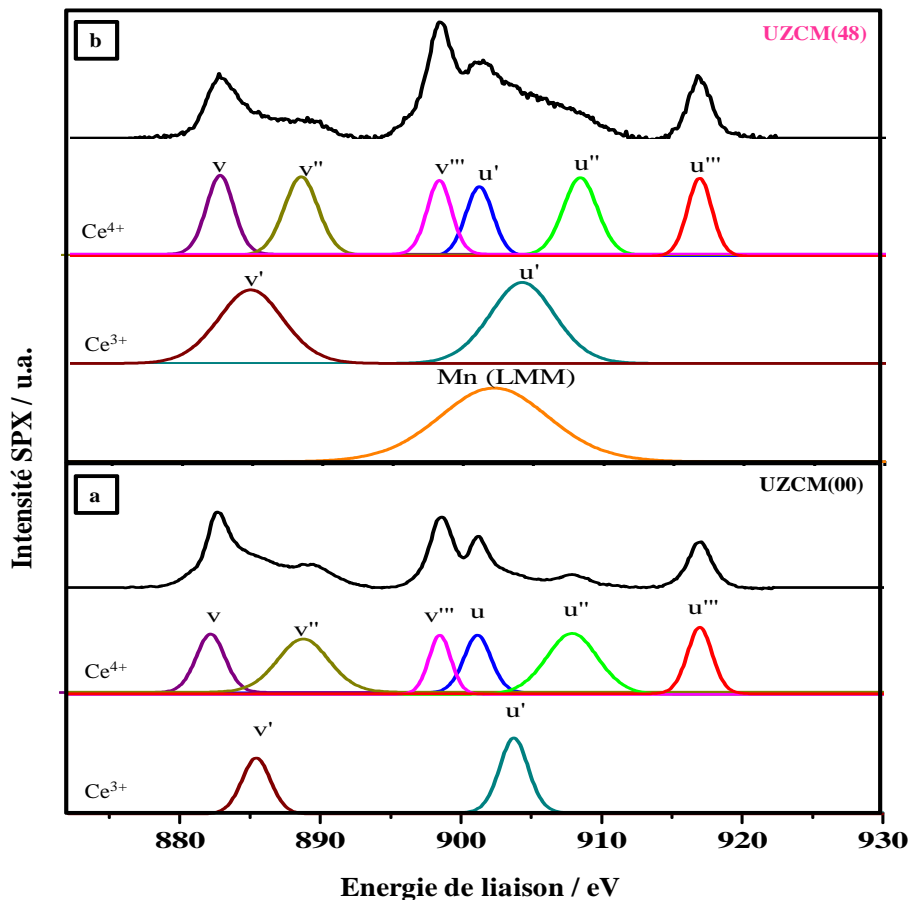


Figure IV-11: décomposition des spectres SPX (Ce3d) des monolithes UZCM(x) (a: x=0 et b: x=48).

Le Tableau IV-8 résume les valeurs des pourcentages, atomiques de Ce^{4+} et Ce^{3+} et relatif de Ce^{4+} u''' (% u''').

Echantillon	% Ce^{4+}	% Ce^{3+}	% u'''
UZCM(00)	57,3	42,7	10,9
UZCM(48)	70,7	29,3	15,6

Tableau IV-8: pourcentages de Ce^{4+} , Ce^{3+} et u''' des monolithes UZCM(x) (x = 0 et 48).

D'après les résultats du tableau on constate que la concentration de Ce^{4+} augmente avec l'ajout du manganèse. La même tendance d'évolution est observée pour les solides préparés par la méthode sol-gel et calcinés par voie thermique à 500°C (voir chapitre III, partie II.9.1).

Pour estimer le degré d'oxydation du manganèse, nous avons étudié les niveaux 3s et 2p du manganèse. Le niveau 3s du Mn est perturbé par le niveau 2s du magnésium à 90 eV. D'après les résultats des solides préparés par la méthode sol-gel et calcinés par voie thermique à 500°C, l'intensité relative du photopic Mn3s étant le double de celle du pic satellite et la largeur à mi-hauteur du pic Mn3s est inférieure à celle du satellite de 0,4 eV. Ces paramètres ont été pris comme des contraintes pour décomposer l'ensemble du signal XPS obtenu dans cette région 80 – 95 eV. Les décompositions des spectres SPX ($Mn2p_{3/2}$) et (Mn3s) du monolithe UZCM(48) sont représentées sur la Figure IV-12.

Le Tableau IV-9 rassemble les résultats obtenus après la décomposition des spectres SPX de UZCM(48). Il reporte l'énergie de liaison des photopics 3s et $2p_{3/2}$ de Mn pour chaque degré d'oxydation, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation du manganèse en surface ainsi que la différence d'énergie de liaison entre le 3s et le pic satellite.

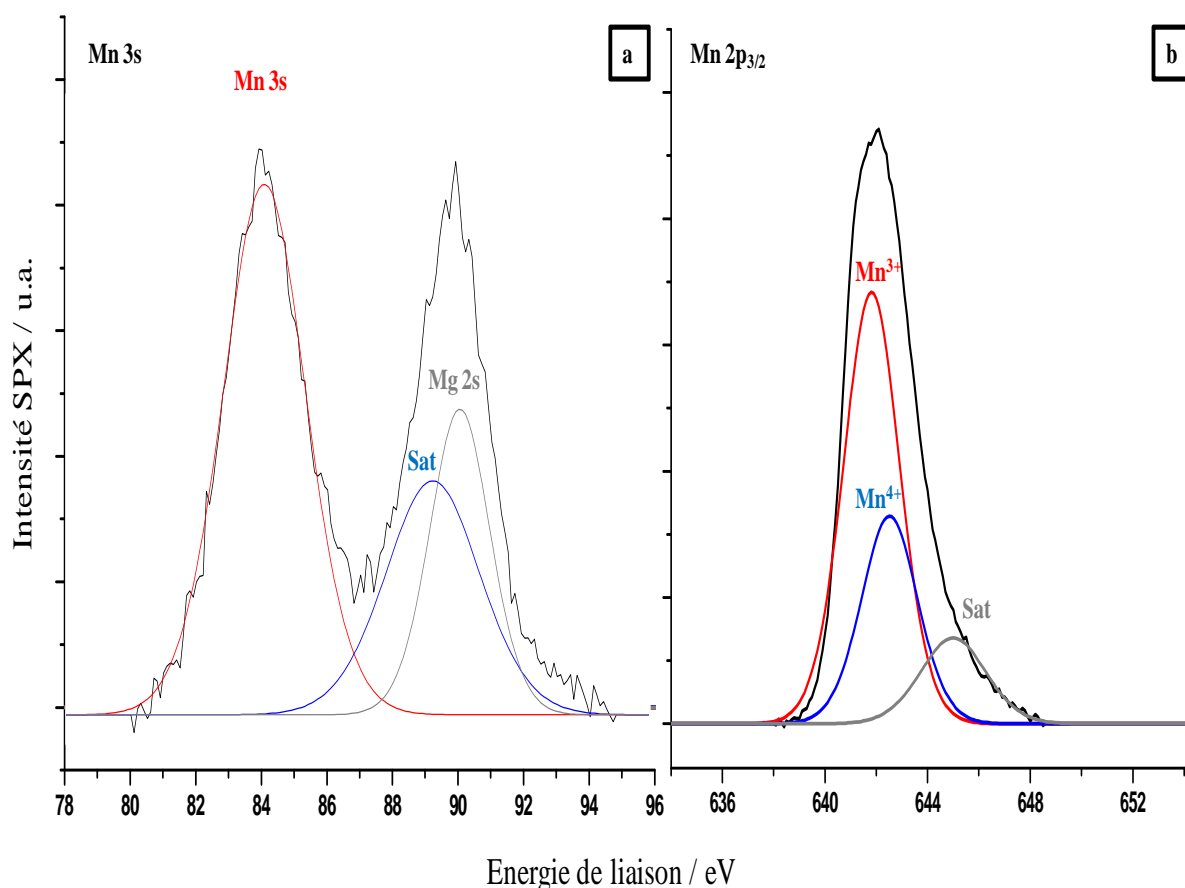


Figure IV-12: décomposition des spectres SPX: (a) Mn3s et (b) Mn2p_{3/2} du monolithe UZCM(48).

Echantillon	E _l Mn 2p _{3/2} / eV		% Mn 2p _{3/2}		E _l Mn 3s / eV		ΔE Mn 3s / eV
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	% Mn ³⁺	% Mn ⁴⁺	Mn 3s	Sat	
Zr _{0,4} Ce _{0,12} Mn _{0,48} O ₂	641,9	642,6	67,1	32,9	89,2	84,1	5,1
UZCM(48)	641,8	642,5	67,5	32,5	89,2	84,1	5,1

Tableau IV-9: énergies de liaison des photopics 3s et 2p_{3/2} de Mn, le pourcentage atomique de chaque degré d'oxydation de Mn et ΔE de Mn3s pour le monolithe UZCM(48) calciné à 500°C

La comparaison de la valeur de ΔE Mn 3s avec les valeurs standards de la littérature [23, 24], montre que le monolithe UZCM(48) présente un mélange de deux degrés d'oxydation du manganèse (Mn³⁺ et Mn⁴⁺), ces résultats est en accord avec les résultats du solide en poudre Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O₂ (cf. chapitre III, tableau III-14), qui représente pour cette étude la couche d'enduction.

II.2. Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés (préparation en 2 étapes)

II.2.1. Bilan massique

Afin d'établir un bilan massique, les monolithes calcinés à 500°C, sont pesés à chaque étape de la préparation. Les pourcentages massiques de la couche d'enduction ($Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}O_2$) et de la phase active (MnO_x) déposés sont rassemblés dans le Tableau IV-10. Rappelons que les échantillons UZC(xM) sont imprégnés par $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et les échantillons UZC(xN) sont imprégnés par $NaMnO_4 \cdot H_2O$.

	Monolithe	UZC	UZC(5N)	UZC(10N)	UZC(15N)	UZC(25N)	UZC(30N)	UZC(5M)	UZC(30M)
1 ^{ère} Enduction	m_v / g	1,032	1,008	1,029	1,115	1,069	0,971	1,149	0,989
	m_{e-c} / g	1,077	1,064	1,094	1,172	1,120	1,027	1,184	1,020
	% wc	4,16	5,28	5,92	4,87	4,51	5,43	2,93	2,99
2 ^{ème} Enduction	m_{e-c} / g	1,130	1,131	1,154	1,226	1,188	1,079	1,236	1,080
	% wc	8,59	10,87	10,84	9,08	10,01	10,03	7,03	8,41
Après imprégnation	m_{ei-c} / g	1,129	1,136	1,167	1,243	1,223	1,115	1,241	1,115
	% MnO_x	0	4,22	9,10	13,47	22,51	25,02	5,26	27,82

Tableau IV-10 : Pourcentages massiques de la phase d'enduction et de MnO_x des monolithes calcinés à 500 °C.

m_v : masse du monolithe vierge

m_{e-c} : masse du monolithe enduit et calciné

m_{ei-c} : masse du monolithe enduit, imprégné et calciné

% wc : pourcentage massique de la couche d'enduction déposée.

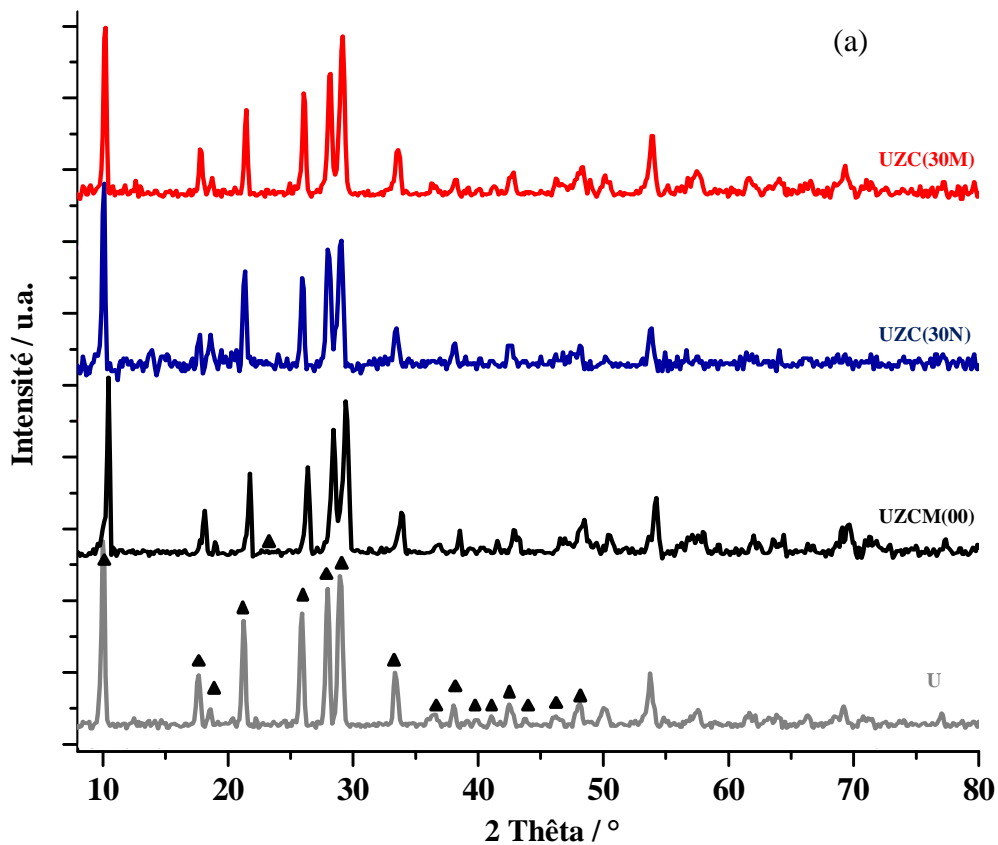
% MnO_x : pourcentage massique de la phase active MnO_x par rapport à la couche d'enduction

D'après ces résultats, on observe que les pourcentages ciblés de la phase active MnO_x sont proches des valeurs trouvés par bilan massique. Il faut noter que deux étapes d'enduction ont été nécessaires pour atteindre 10 % en masse de la couche d'enduction. Le sel précurseur $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, donne de meilleurs résultats que

NaMnO₄.H₂O. A noter que l'enduction des monolithes UZC(5M) et UZC (30M) a été faite par le même sol ZCM(00) mais après une dizaine d'heures.

II .2 .2 . Diffraction des rayons X des monolithes enduits et imprégnés

Les diffractogrammes des monolithes U, UZCM(00), UZC(30N) et UZC(30M) sont représentés dans la Figure IV-13a. Un zoom réalisé sur un domaine angulaire de 2θ allant de 15 à 30° permet de mieux observer les différences entre les monolithes (Figure IV-13b).



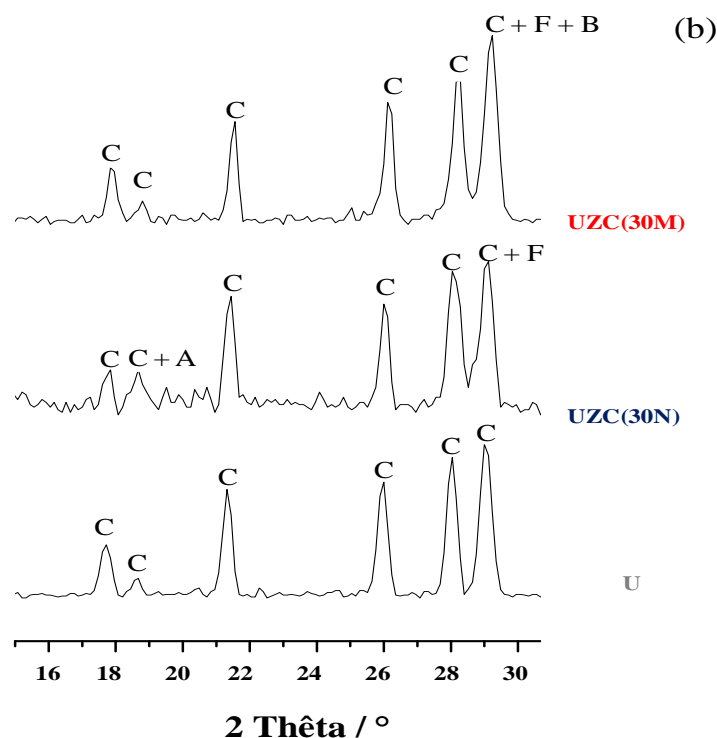


Figure IV-13: (a) Diffractogrammes des monolithes U, UZCM(00), UZC(30N) et UZC(30M) (▲: cordiérite) et (b) zoom sur les diffractogrammes des monolithes U, UZC(30N) et UZC(30M) (A : $Na_{0,2}MnO_2$, B : MnO_2 , C: cordiérite, F: cérianite).

Le diffractogramme du support brut (U) est caractéristique de la phase cordiérite (Fiche PDF N° 00-013-0294) (notée C, Figure IV-13b). Après l'étape d'enduction par le sol ZCM(00) suivie de l'imprégnation par $NaMnO_4$ (UZC(30N), on note l'augmentation de l'intensité de la raie de diffraction à $18,27^\circ$, ce pic pourrait être attribué à la phase $Na_{0,2}MnO_2$ (Fiche PDF N° 00-027-0747) (notée A, Figure IV-13b). Par ailleurs sur le diffractogramme du monolithe enduit et imprégné par $Mn(NO_3)_2$ (UZC(30M), on observe l'augmentation de l'intensité de la raie autour de 29° qui peut être due à l'apparition de la phase MnO_2 (Fiche PDF N° 03-065-2821) (notée B, Figure IV-13b).

II .2 .3 . Surface spécifique des monolithes enduits et imprégnés

Les valeurs de la surface spécifique des monolithes enduits et imprégnés calcinés à $500^\circ C$ sont données dans le Tableau IV-11.

Echantillon	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (monolithe)
U	0,5
UZC	7,1
UZC(30N)	3,6
UZC(30M)	6,2

Tableau IV-11: Surfaces spécifiques des monolithes enduits et imprégnés calcinés à 500°C.

Comme attendu, l'étape d'imprégnation fait chuter la surface spécifique des monolithes. Cette diminution est plus marquée pour le monolithe UZC(30N) imprégnés par $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de Na^+ difficile à éliminer par calcination et qui pourrait boucher certains pores.

II .2 .4 . Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des supports monolithiques enduits et imprégnés sont présentées dans la Figure IV-14.

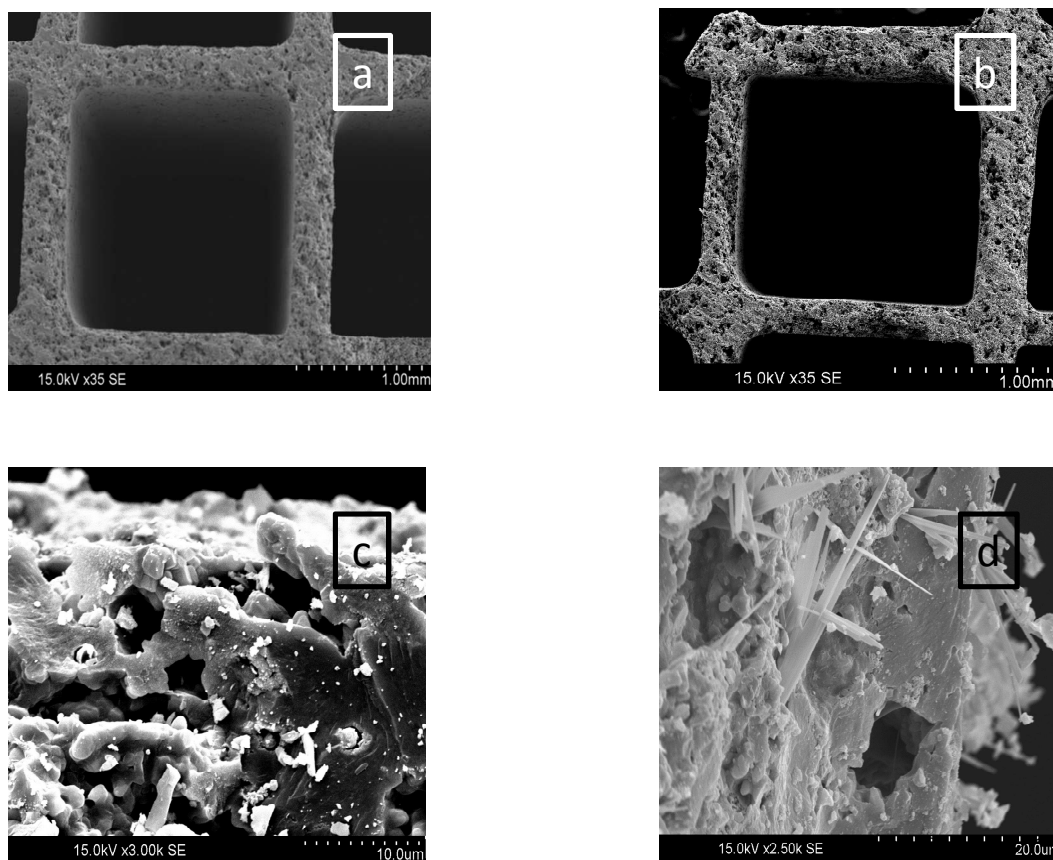


Figure IV-14: Images MEB des monolithes en cordiérite: support brut (a), support enduit et imprégné UZC (30M) calciné à 500 °C (b et c) et support enduit et imprégné UZC(30N) calciné à 500 °C (d).

La comparaison des images MEB du support brut (Figure IV-14a) et celle du monolithe enduit et imprégné par $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Figure IV-14b) révèle l'apparition de la couche d'enduction autour des parois des canaux. La morphologie de la surface des catalyseurs semble dépendre de la nature du précurseur de la phase active utilisé. En effet le précurseur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ aboutit à une surface relativement homogène (Figure IV-14c) alors que $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ favorise la formation d'une d'agglomérats de différentes formes et tailles qui peuvent être dues à la formation d'un oxyde de sodium et de manganèse $\text{Na}_{0,2}\text{MnO}_2$ (voir partie II.2.2) ou bien au sodium du précurseur qui n'a pas été éliminé après calcination à 500°C (Figure IV-14d).

III . PERFORMANCES CATALYTIQUES EN OXYDATION DU 1-BUTANOL

Les tests catalytiques en oxydation du 1-butanol ont été réalisés dans un réacteur spécialement conçu pour la forme et la taille des monolithes utilisés. Le réacteur (Figure IV-15) est constitué de deux pièces séparées afin de faciliter l'introduction du monolithe. Le corps du réacteur est en pyrex et a un diamètre de 11 mm et une hauteur de 560 mm.

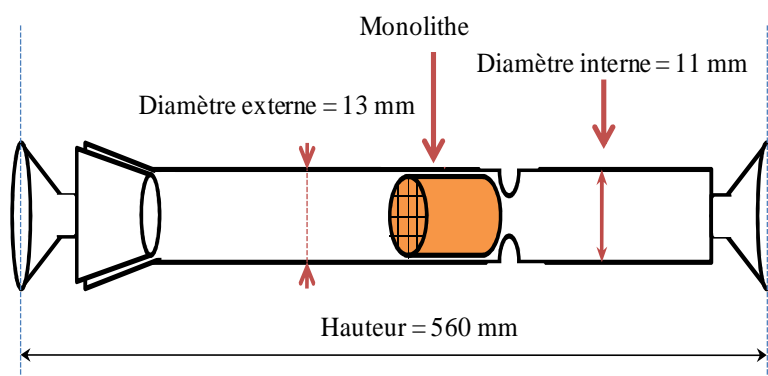


Figure IV-15: schéma du réacteur utilisé dans la réaction test des catalyseurs monolithiques.

Protocole expérimental

Le monolithe est d'abord activé pendant 3 heures sous air à 400°C avec un débit d'air de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ et une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ puis refroidi à température ambiante sous flux d'air. Le mélange réactionnel constitué de 1000 ppm

de butanol + air est stabilisé sur une période de 3 heures puis mis en contact avec le catalyseur. Après une période de stabilisation (1 heure), le test catalytique est mené en programmation de température de l'ambiante jusqu'à 400°C (0,5 °C.min⁻¹).

Rappelons ici que l'analyse des gaz en sortie s'effectue à l'aide d'une Chromatographie en Phase Gazeuse équipé d'un détecteur à conductibilité thermique TCD et d'un détecteur à ionisation de flamme FID et munie de deux colonnes remplies placées en série, la première colonne permet de séparer les produits légers (O₂, N₂, CO, CO₂ et méthane). La deuxième colonne sert à séparer les produits plus lourds. La vitesse spatiale est environ 70000 h⁻¹.

III.3. Catalyseurs monolithiques enduits

Les courbes de conversion du 1-butanol des monolithes UZCM(x) sont représentées sur la Figure IV-16.

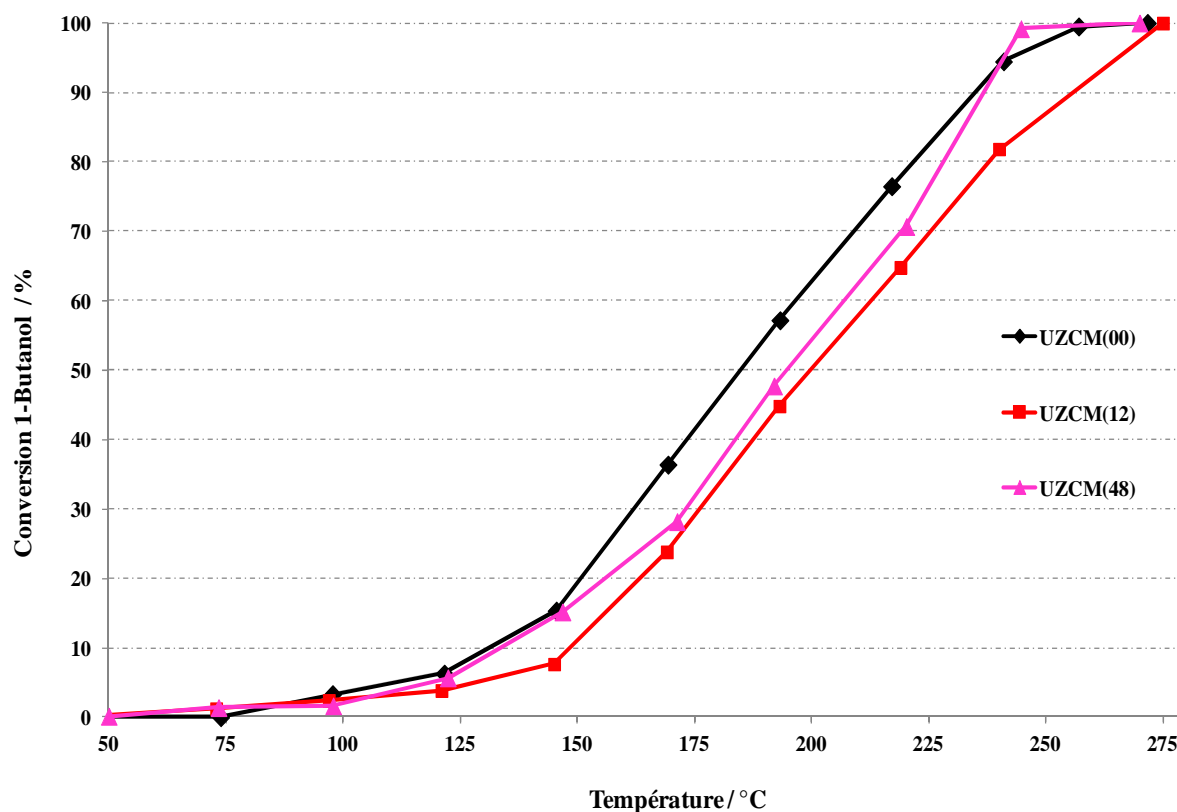


Figure IV-16: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesurés sur les monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C.

Les températures T_{50} et T_{90} (T_{50} est la température correspondant à un taux de conversion du 1-butanol de 50 %) caractéristiques du test sont regroupées dans le Tableau IV-12.

Echantillon	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_{90} / ^\circ\text{C}$
UZCM(00)	185,0	235,0
UZCM(12)	199,8	255,8
UZCM(48)	194,8	236,8

Tableau IV-12: T_{50} et T_{90} des monolithes UZCM(x) calcinés à 500°C.

Pour tous les catalyseurs, la décomposition du 1-butanol commence à basse température vers 100°C et elle est complète à 250°C, alors qu'à cette température on observe juste 5% de conversion du 1-butanol par décomposition thermique. Par ailleurs, les pentes de la partie linéaire montrent que les vitesses de décomposition dépendent de la nature du catalyseur. Cette observation est confirmée par les valeurs de T_{50} et T_{90} qui permettent de classer les catalyseurs monolithiques selon l'ordre de conversion suivant: UZCM(00) (185°C) > UZCM(48) (195°C) > UZCM(12) (200°C). Ce résultat semble indiquer que le manganèse n'aurait pas d'effet voire un effet négatif sur l'activité catalytique. Cependant, il convient de rappeler que la quantité de la phase active déposée sur le monolithe est différente pour chaque catalyseur. Pour cette raison, les performances des différents catalyseurs ont été calculées par rapport à la masse de la phase active, autrement dit en utilisant l'activité spécifique. Les valeurs des activités spécifiques sont reprises dans le Tableau IV-13. Deux températures ont été choisies pour comparer les activités spécifiques 145 et 200 °C.

Les valeurs de l'activité spécifique calculée à 145 °C et 200 °C montrent qu'elles augmentent avec la teneur de manganèse. Ainsi, l'activité spécifique est multipliée pratiquement par quatre en présence du monolithe UZCM(48) par rapport

au catalyseur non dopé au manganèse. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus pour les poudres (voir chapitre III, partie III.1.1).

Echantillon	Activité spécifique à 145 °C / mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Activité spécifique à 200 °C / mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹
UZCM(00)	33	135
UZCM(12)	73	474
UZCM(48)	156	559

Tableau IV-13: Activité spécifique des monolithes UZCM(x).

Pour tous les catalyseurs UZCM(x), l'oxydation du 1-butanol conduit à la formation du CO₂ et H₂O lorsque le butanol est complètement converti. Comme les solides préparés par la méthode sol-gel et calcinés par voie thermique à 500°C, le butanal étant le sous produit majoritaire de la réaction, d'autres aldéhydes tels que le propanal et l'éthanal ont été observés lorsque l'oxydation du 1-butanol est incomplète mais dans des concentrations négligeables.

Un exemple de courbes des rendements de différents produits mesurés au cours de l'oxydation du 1-butanol sur l'échantillon UZCM(12) est donné sur la Figure IV-17.

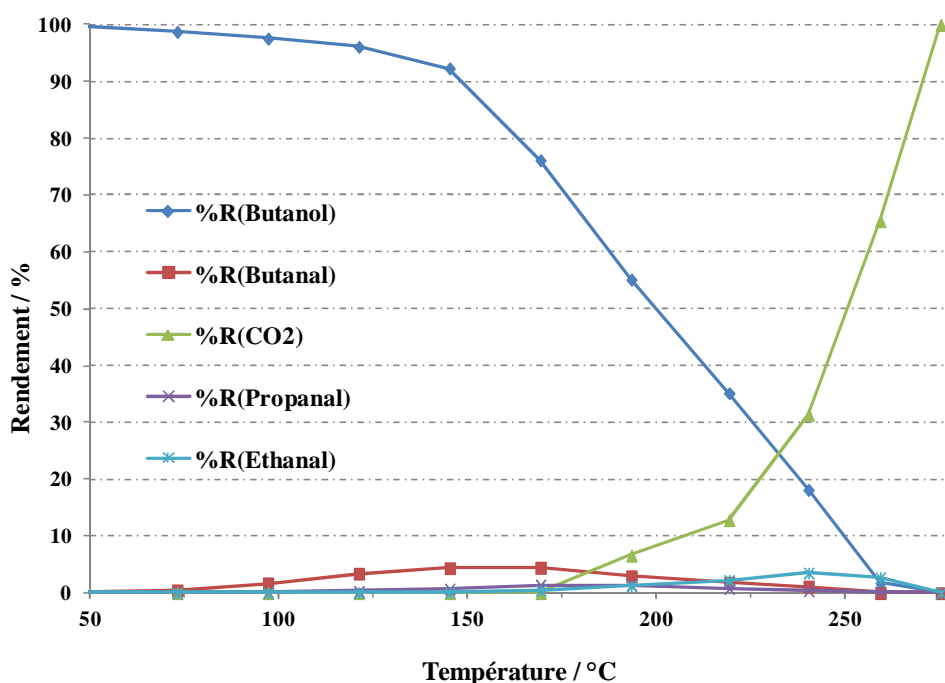


Figure IV-17: Rendements de différents produits de l'oxydation du 1-butanol sur UZCM(12).

III.2. Catalyseurs monolithiques enduits et imprégnés

La Figure IV-18 présente les taux de conversion du 1-butanol obtenus pour les différents monolithes enduits et imprégnés en fonction de la température de réaction.

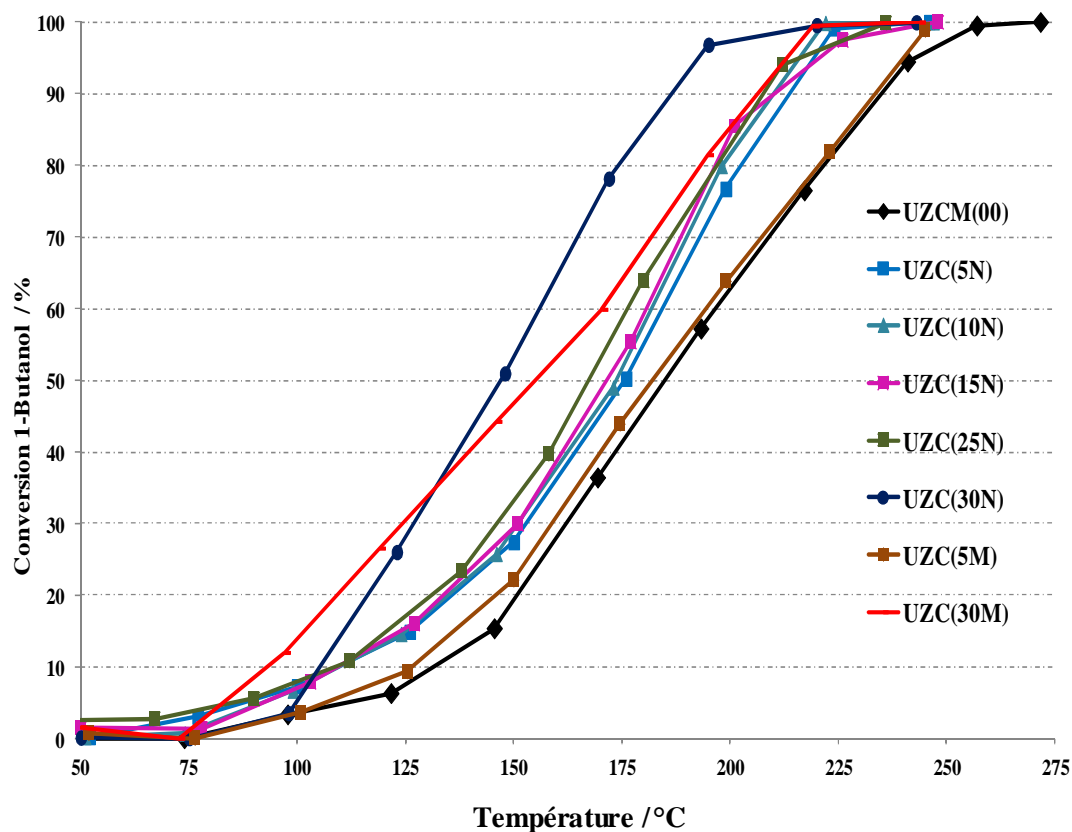


Figure IV-18: Evolution en fonction de la température du taux de conversion du 1-butanol mesurée sur les monolithes enduits et imprégnés calcinés à 500°C.

Sur tous les catalyseurs, la décomposition du 1-butanol commence vers 75 °C, température plus basse que dans le cas des catalyseurs préparés en une seule étape. Par ailleurs, la vitesse de décomposition, calculée par rapport à la masse totale du catalyseur, montre qu'elle augmente avec la teneur en oxyde de manganèse. Ainsi, les catalyseurs, contenant 30 % de MnOx mènent à la décomposition de plus de 80 % du 1-butanol pour une température inférieure à 200°C. En outre les catalyseurs imprégnés par le permanganate de sodium sont relativement plus performant que ceux imprégnés avec le nitrate de manganèse. Cependant, il convient de rappeler que

la quantité de la phase active déposée sur le monolithe est différente pour chaque catalyseur (voir Tableau IV-10). Pour cette raison, les performances des différents catalyseurs ont été calculées par rapport à l'activité spécifique.

La comparaison des activités spécifiques des catalyseurs à 145 et 200 °C (Figure IV-19) confirme l'intérêt de l'ajout du manganèse dans les catalyseurs. Elle montre également, qu'en termes d'activité spécifique, les catalyseurs imprégnés par le nitrate de manganèse sont plus performant que leurs homologues imprégnés par NaMnO_4 .

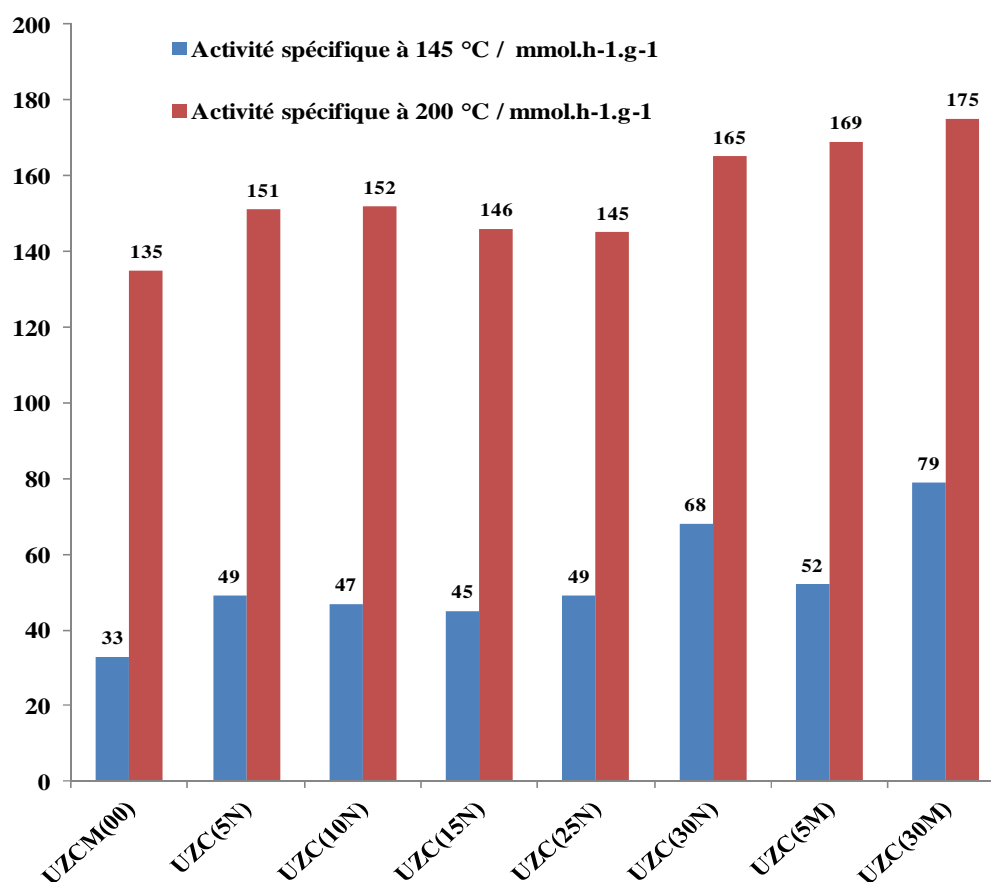


Figure IV-19: Activité spécifique des monolithes enduits et imprégnés.

Pour la sélectivité aucun changement n'a été observé, puisque pour tous les monolithes enduits et imprégnés l'oxydation du 1-butanol conduit à la formation du CO_2 et H_2O lorsque le butanol est complètement converti. Le propanal et l'éthanal ont été observés lorsque l'oxydation du 1-butanol est incomplète mais dans des concentrations négligeables.

Un exemple de courbes des rendements de différents produits mesurés au cours de l'oxydation du 1-butanol sur l'échantillon UZC(5M) est donné sur la Figure IV-20.

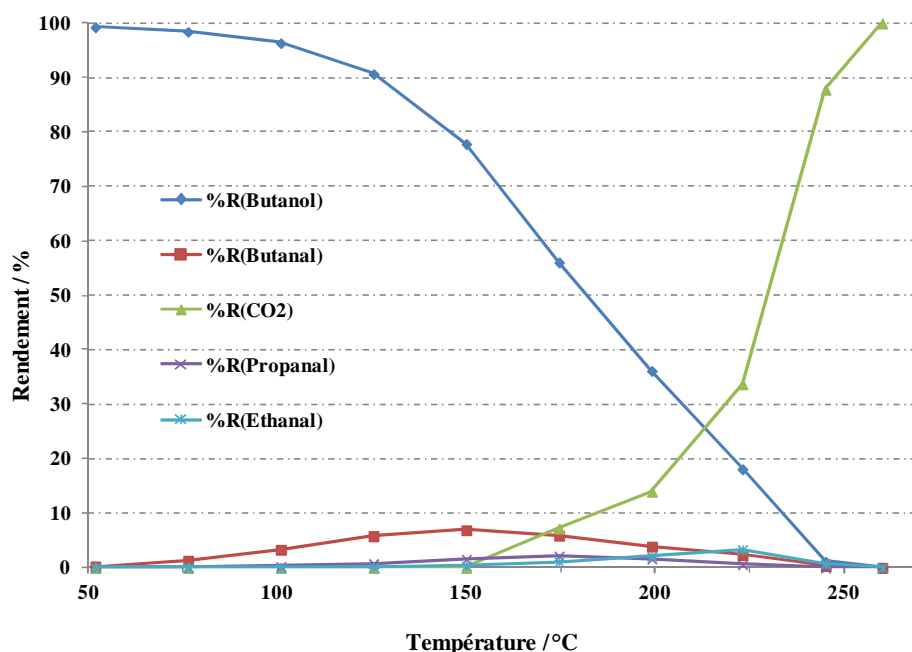


Figure IV-20: Rendements de différents produits de l'oxydation du 1-butanol sur UZC(5M).

III.3. Conclusions

Afin de simplifier la comparaison, sur le Tableau IV-14 et la Figure IV-21 ont été reportées les valeurs des activités spécifiques des catalyseurs les plus performants dans chaque type de préparation afin de proposer la formulation optimale du catalyseur en fonction de la procédure de préparation, de la nature de précurseur et de la forme du catalyseur.

Echantillon	Forme du catalyseur	Type de préparation	Nature du précurseur de Mn	Activité spécifique à 145 °C / mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Activité spécifique à 200 °C / mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹
ZCM (00)	Poudre	Sol-gel	-	21	85
ZCM (48)	Poudre	Sol-gel	Mn(NO ₃) ₂ , 5H ₂ O	57	113
WZCM (48)	Poudre	Sol-gel	Mn(NO ₃) ₂ , 5H ₂ O	54	113
UZCM(48)	Monolithe	Sol-gel	Mn(NO ₃) ₂ , 5H ₂ O	156	559
UZC(30N)	Monolithe	imprégnation	NaMnO ₄	68	165
UZC(30M)	Monolithe	imprégnation	Mn(NO ₃) ₂ , 5H ₂ O	79	175

Tableau IV-14: Activité spécifique des meilleurs catalyseurs.

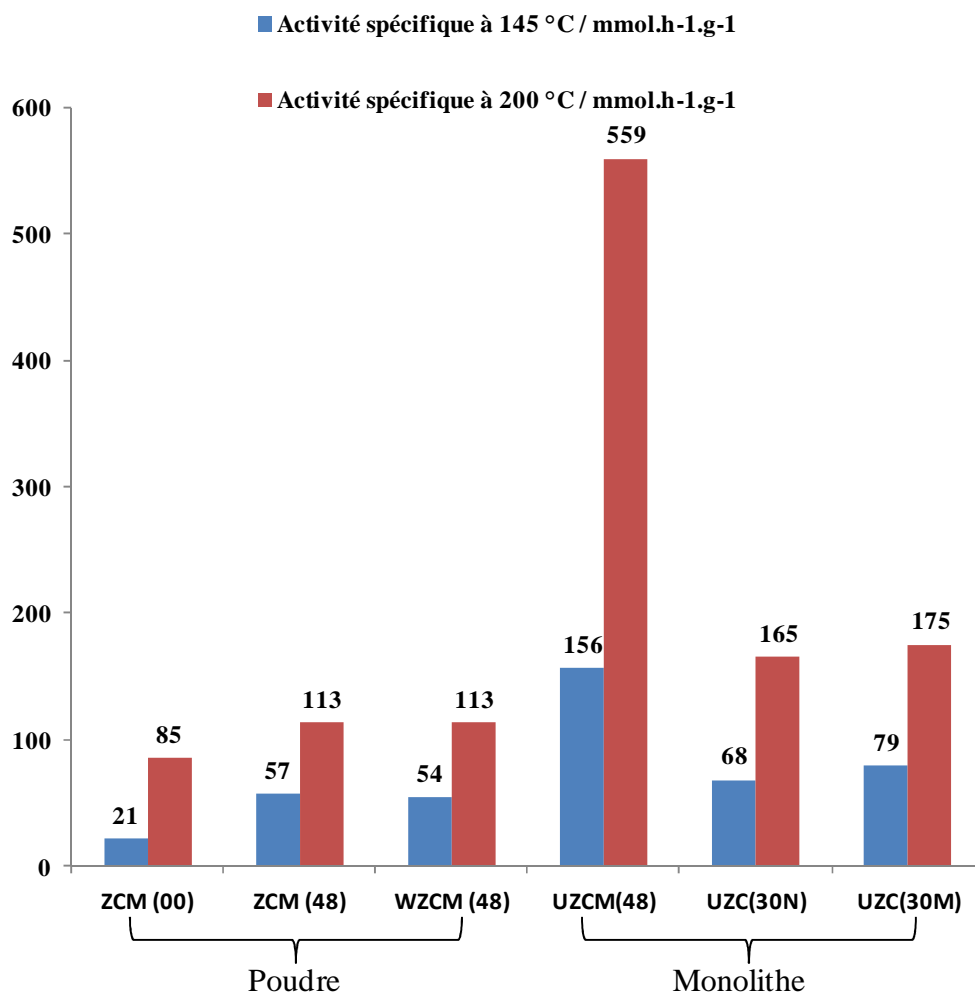


Figure IV-21: Activité spécifique de différents catalyseurs.

L'ajout du manganèse par imprégnation sur les monolithes enduits a un effet sur l'activité catalytique, cet effet est moins marqué par rapport aux monolithes enduits par un oxyde ternaire de Ce, Zr et Mn. Ces résultats confirment le fait que l'ajout du manganèse par insertion dans la structure fluorine de la cérine (méthode sol-gel) pour former une solution solide Zr-Ce-Mn-O, favorise les couples redox Ce^{3+}/Ce^{4+} et Mn^{4+}/Mn^{3+} , ces propriétés redox permet d'obtenir un catalyseur très actif dans la réaction d'oxydation du 1-butanol.

L'oxyde ternaire $Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ préparés par la méthode sol-gel présente des activités spécifiques similaires quel que soit le traitement thermique utilisé (ZCM(48) et WZCM(48)). Ainsi le traitement thermique par micro-ondes, ne permet

pas d'améliorer les propriétés structurales et texturales des catalyseurs, ce qui pourra améliorer les performances catalytiques. Par ailleurs, l'utilisation des supports monolithique est bénéfique à l'activité catalytique qui augmente de façon plus ou moins sensible.

La procédure de dépôt de la phase active est un paramètre très important qui conditionne les performances du catalyseur final. Les résultats obtenus, permettent de confirmer que la préparation des catalyseurs monolithique en une seule étape conduit à des catalyseurs beaucoup plus actifs que leurs homologues préparés en deux étapes.

La nature du précurseur utilisé lors de l'imprégnation n'a qu'une légère influence sur les performances du catalyseur final. Le précurseur du nitrate de manganèse est relativement plus intéressant que le NaMnO_4 .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. C. A. Gulati et al., New York, 1998.
- [2] C. Agrafiotis et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22 (4), 423-434.
- [3] H. Kikuchi et al., Patent N°: 2001232212, 2001.
- [4] A. Abe et al., Patent N°: 04027441, 1992.
- [5] T. Tao et al., *Society of Automotive Engineers*, [Special Publication] SP, 2004, SP-1860 (Diesel Exhaust Emission Control), 367-375.
- [6] J. Lojewska et al., *Catalysis Today*, 2005, 101 (2), 81-91.
- [7] K. S. Yang et al., *Catalysis Today*, 2004, 97 (2-3), 159-165.
- [8] Zhao Leihong et al., *Journal of rare of rare earths*, 25 (2007) 715 - 720.
- [9] Meng-Fei Luo et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 213–218.
- [10] JIN Lingyun et al., *Journal of rare of rare earths*, Vol. 26, No. 4, Aug. 2008, p. 614.
- [11] Bibiana P. Barbero et al., *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 430–435.
- [12] Anna Musialik-Piotrowska et al., *Catalysis Today* 73 (2002) 333–342.
- [13] Anna Musialik-Piotrowska et al., *Catalysis Today* 59 (2000) 269–278.
- [14] Lingyun Jin et al., *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2007, 23(11): 1691–1695.
- [15] Satu Ojala et al., *Catalysis in VOC Abatement*.
- [16] A. Cabañas et al., *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 561.
- [17] D.J. Kim et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2106.
- [18] C. SCHMIDT et al., *Applied Surface Science*, Vol 43, 11-16, 1989.
- [19] K. Omata et al., *Appl. Catal. A* 146 (1996) 255.
- [20] M. Machida et al., *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158–3164.
- [21] F. Larachi et al., *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236–250.

- [22] C. HINNEN et al., *Applied Surface Science*, Vol 78, 219-231, Apr 1994.
- [23] M. Chigane et al., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2246–2251.
- [24] B. Djurfors et al., *Acta Mater.* 2005, 53, 957.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude avait comme objectif de développer de nouveaux matériaux catalytiques, exempts de métaux nobles, destinés à la réaction d'oxydation totale du 1-butanol (choisie comme molécule modèle de Composés Organiques Volatils de type oxygéné). Des oxydes mixtes de Zr, Ce et Mn, massiques ou supportés sur un monolithe ont été synthétisés, caractérisés et testés dans l'oxydation totale du 1-butanol

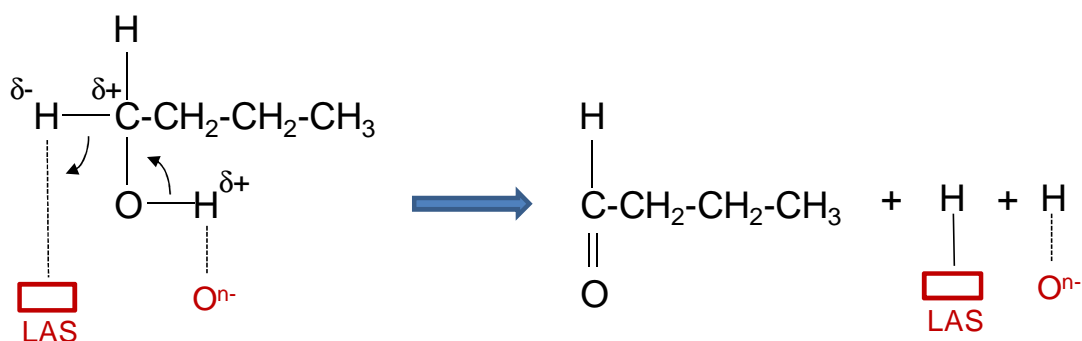
La méthode sol-gel a été employée pour la préparation des oxydes binaires et ternaires de composition variable $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ avec $x = (0; 0,12; 0,24; 0,36; 0,48$ et $0,60)$. Les gels précurseurs d'oxydes ont été activés selon deux voies différentes, thermique et micro-onde. La méthode sol-gel développée au cours de cette thèse a permis l'obtention d'oxydes ternaires de grande surface spécifique quelle que soit la méthode d'activation.

Après un traitement thermique à 500°C une solution solide est formée lorsque l'élément Cérium est présent dans l'échantillon. L'ajout croissant de Mn en remplacement partiel du cérium conduit à une diminution de la taille des cristallites en accord avec l'augmentation de la surface spécifique. Après un traitement par voie micro-onde du sol Zr-Ce-Mn il semble qu'une solution solide se forme mais elle est essentiellement constituée de Ce et Mn. L'insertion partielle du zirconium dans le réseau Ce-Mn est rendue possible après un traitement thermique à 400°C. L'analyse par spectroscopie Raman a révélé une certaine hétérogénéité puisque l'oxyde Mn_3O_4 a clairement été identifié dans tous les échantillons contenant les 3 éléments métalliques.

Les propriétés redox des matériaux traités par voie thermique sont fortement influencées par la présence de manganèse, qui provoque (i) une augmentation

importante de la quantité d'hydrogène consommé et (ii) un début de réduction des oxydes à plus basse température. Le traitement thermique à 400°C des échantillons initialement activés par voie micro-onde permet l'obtention d'oxydes mixtes ayant des propriétés redox très voisines de celles obtenues sur les solides directement activés par voie thermique à 500°C. L'étude de la surface des oxydes mixtes massiques par SPX a montré que les solides contenant du Ce, Zr et Mn présentaient un mélange de deux degrés d'oxydation du manganèse (Mn^{3+} et Mn^{4+}), le pourcentage atomique de Mn^{3+} augmentant avec le teneur en manganèse. En parallèle nous avons observé que la quantité de Ce^{4+} augmentait au détriment de celle de Ce^{3+} . Ce résultat a pu être expliqué par un transfert électronique du Ce vers le Mn en raison de la formation de la solution solide.

Le solide le plus riche en manganèse et qui contient du cérium (quel que soit le mode d'activation) présente la meilleure activité catalytique dans l'oxydation du 1-butanol : pour cette composition 90% du 1-butanol est converti à une température voisine de 175°C. Compte tenu des résultats de caractérisation des différents solides, l'activité des catalyseurs a pu être reliée à leurs propriétés texturale, structurale et redox. Un mécanisme réactionnel dans lequel l'acidité (acidité croissante avec l'ajout de Mn mise en évidence par DTP-NH₃) de Lewis joue un rôle important a été proposé pour rendre compte de la formation du butanal lorsque la transformation du butanol était incomplète :



La préparation des catalyseurs monolithiques à base de Zr, Ce et Mn a été réalisée à partir des sols qui ont servi à la préparation des poudres. Le dépôt de la couche à base de Ce, Zr et Mn sur le support monolithique (cordiérite) a été réalisé en utilisant la technique d'enduction, l'élément de Mn ayant été ajouté par deux voies différentes (i) en une seule fois avec le Ce et le Zr ou (ii) par la technique d'imprégnation humide sur la couche déjà enduite de Zr-Ce-O.

La caractérisation structurale des monolithes enduits en une seule étape a révélé la présence de la phase de type fluorite (pour les échantillons ne contenant pas de Mn ou du Mn en faible concentration) au côté de la phase cordiérite du support. Ce résultat a pu être confirmé par spectroscopie Raman. La microscopie électronique à balayage a mis en évidence la couche d'enduction autour des parois des canaux. Cependant une certaine hétérogénéité a été observée. L'étude SPX a montré la même tendance d'évolution dans les pourcentages des espèces Ce^{4+} , Ce^{3+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} que celle observée pour les solides préparés par la méthode sol-gel et activés par voie thermique. Ce résultat suggère bien la formation d'une solution solide contenant au moins du Ce et du Mn à la surface du monolithe.

L'étude des performances catalytiques des monolithes enduits dans la réaction d'oxydation du 1-butanol, montre que la présence de manganèse améliore l'activité catalytique. Cependant le mode d'introduction du Mn influence grandement les propriétés catalytiques. Celles-ci sont beaucoup plus marquées lorsque le manganèse est ajouté en même temps que le Ce et Zr en accord avec la formation d'une solution solide Zr-Ce-Mn-O dont les propriétés redox sont exaltées et permettent l'obtention d'un catalyseur monolithique très actif dans la réaction d'oxydation du 1-butanol. L'activité passe également par un maximum pour la composition $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,12}\text{Mn}_{0,48}\text{O}_2$.

La comparaison des résultats catalytiques obtenus sur les poudres et sur les monolithes enduits révèle que l'activité spécifique de la phase active $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,12}\text{Mn}_{0,48}\text{O}_2$ est bien meilleure lorsqu'elle est enduite sur un support monolithique de type cordiérite.

Résumé:

Les Composés Organiques Volatils sont des polluants dangereux pour la santé humaine et néfastes pour l'environnement. L'élimination de ces composés en faible concentration dans l'air par oxydation catalytique est une voie prometteuse qui permet leur destruction de manière sélective et à basse température. La recherche de nouvelles formulations catalytiques exemptes de métaux nobles et adaptées à la nature du COV à traiter est un enjeu important.

Cette étude vise la mise au point de catalyseurs à base de Zr, Ce et Mn pour l'oxydation totale du 1-butanol. Des oxydes mixtes de Zr, Ce et Mn, massiques ou supportés sur un monolithe, ont été synthétisés. Une composition variable de type $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ a été réalisée afin d'optimiser la combinaison du matériau. La méthode sol-gel a été employée pour la préparation des gels précurseurs d'oxydes. Ces derniers ont été activés selon deux voies différentes, thermique et micro-onde. Leur caractérisation physico-chimique a notamment mis en exergue l'apport des micro-ondes lorsque la teneur en Mn dans l'échantillon est importante. Les gels précurseurs ont également servi à l'enduction d'une couche à base de Zr, Ce et Mn sur un support monolithique de type cordiérite, enduction mise en évidence par microscopie et spectroscopie électroniques. L'activité et la sélectivité des différents catalyseurs ont été mesurées dans la réaction d'oxydation du 1-butanol. Les meilleures performances ont été obtenues pour la composition $Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ et ceci quel que soit le mode d'activation (thermique ou micro-onde) et la mise en forme (poudre ou monolithe) employés. Ces résultats ont pu être expliqués par les excellentes propriétés texturales, redox et acido-basiques de ces matériaux.

Mots clés: COV, oxydation catalytique, oxyde mixte Zr-Ce-Mn, monolithe, butanol.

Abstract:

Volatile Organic Compounds are widespread pollutants harmful to human health and environmentally damaging. The elimination of these compounds at low concentrations in the air by catalytic oxidation is a promising mean for the VOCs selective destruction at low temperatures. A preparation of new noble metals-free catalytic formulations appropriate for the nature of the VOCs to be treated is an important issue.

In this work we study catalysts based on Zr, Ce and Mn designed for total oxidation of 1-butanol. Mixed oxides of Zr, Ce and Mn, as a bulk or supported on a monolith, were synthesized. The variable types of $Zr_{0,4}Ce_{0,6-x}Mn_xO_2$ were prepared in order to optimize the composition of the material. The sol-gel method was used for the preparation of oxide precursors. These precursors were activated by two different routes, by thermal route and by microwaves. Their physico-chemical characterization highlighted particularly the contribution of the microwave to samples with high Mn loading. The precursor gels were also used to coat a layer based on Zr, Ce and Mn on a cordierite monolithic support, coating being revealed by microscopic and spectroscopic characterization. The activity and selectivity of various catalysts were tested in the oxidation of 1-butanol. The best performance was obtained for the composition $Zr_{0,4}Ce_{0,12}Mn_{0,48}O_2$ regardless of the activation (thermal or microwave) and shaping (powder or monolith). These results could be explained by the excellent textural, redox and acid-base properties of this material.

Keywords: VOC, catalytic oxidation, Zr-Ce-Mn mixed oxide, monolith, butanol.