

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**L'oxydation catalytique des composés organique des
composés organiques volatils par des catalyseurs à
base de zéolithe NaY**

Présenté par :

M^{me} Benbrahim Fethia

Encadré par :

Pr Benmaamar Zoubir

Année universitaire 2019/2020

Remerciement

Louange à ALLAH tous puissant qui m'avaient donnée la santé, le courage et la force pour finir ce travail.

je remercie vivement Mer ZOubir Ben Maamar, Professeur à l'université Saad Dahleb El-BLida, pour avoir accepté de m'encadrer, de m'orienter durant toute la durée de travail.

Mes sincères remerciements, vont également à Mr Aoudj pour son aide précieuse et ses conseils.

Je dois exprimer mes reconnaissances affectueuses à tous mes professeurs qui ont participé à ma formation.

En fin, un grand merci à tous ceux et celles qui ont participés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes sœurs et mes frères.

A mon chère marie, et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion de la réalisation de ce travail. Ils ont Chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A mes belles fleurs, mes enfants: Rahaf et Ilane qui m'a donné l'amour et la vivacité.

A mes camarades du lycée de Hai Driouche.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de Succès.

A tous ceux que j'aime.

Merci !

Résumé

Le travail se situe dans le cadre d'une contribution dans le domaine de traitement des eaux. L'objectif fixé de cette étude a été de mettre au point des catalyseurs actifs (en formation de CO_2 et d' H_2O) et stables pour la l'oxydation de Composés Organiques Volatils (COV). L'étude a été mise en œuvre sur différent molécules représentatives des plus grandes familles de COV.

L'oxydation des COV présente un grand intérêt en raison de la possibilité d'obtenir une variété de produits utiles. Cependant, ces réactions sont généralement conduites en utilisant des oxydants (H_2O_2 , TBHP, O_2 ...). Cette oxydation est une méthode importante pour la synthèse d'intermédiaires chimiques dans la fabrication de produits de base (produits chimiques de grande valeur, produits pétrochimiques, produits agrochimiques et pharmaceutiques). Différents paramètres influencent la réaction d'oxydation des COV (la conversion) tels que la masse du catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire (oxydant/COV) et la méthode de préparation du catalyseur. Ces facteurs doivent être pris en compte afin de déterminer les conditions opératoires pour avoir la meilleure conversion.

تلخيص

هذا العمل جزء من المساهمة في مجال معالجة المياه. كان الهدف من هذه الدراسة هو تطوير محفزات نشطة (في تكوين ثاني أكسيد الكربون و الماء) ومستقرة لأكسدة المركبات العضوية المتطايرة (VOC). تم إجراء الدراسة على جزيئات مختلفة ممثلة لأكبر عائلات المركبات العضوية المتطايرة . تعتبر أكسدة المركبات العضوية المتطايرة ذات أهمية كبيرة بسبب إمكانية الحصول على مجموعة متنوعة من المنتجات المفيدة. ومع ذلك ، يتم تنفيذ هذه التفاعلات بشكل عام باستخدام المؤكسدات (H_2O_2 ، TBHP ، O_2 ...). هذه الأكسدة هي طريقة مهمة لصناعة الوسائط الكيميائية الداخلة في تصنيع السلع (المواد الكيميائية عالية القيمة والبتروكيماويات والكيماويات الزراعية والمستحضرات الصيدلانية). تؤثر مختلف المعطيات على تفاعل أكسدة المركبات العضوية المتطايرة (التحويل) مثل كتلة المحفز ودرجة الحرارة والوقت والنسبة المولية (المؤكسد / المركبات العضوية المتطايرة) وطريقة تحضير المحفز. يجب أن تؤخذ هذه العوامل في الاعتبار من أجل تحديد ظروف العمل للحصول على أفضل مردود.

Abstract

This work is part of a contribution in the field of water treatment. The objective of this study was to develop active catalysts (in the formation of CO₂ and H₂O) and stable for the oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs). The study was carried out on various molecules representative of the largest families of VOCs,

The oxidation of VOCs is of great interest because of the possibility of obtaining a variety of useful products. However, these reactions are generally carried out using oxidants (H₂O₂, TBHP, O₂...). This oxidation is an important method for the synthesis of chemical intermediates in the manufacture of commodities (high-value chemicals, petrochemicals, agrochemicals and pharmaceuticals). Different parameters influence the VOC oxidation reaction (conversion) such as catalyst mass, temperature, time, molar ratio (oxidant / VOC) and method of catalyst preparation. These factors must be taken into account in order to determine the operating conditions for having the best conversion.

SOMMAIRE

Introduction.générale.....	1
----------------------------	---

Etude bibliographique

Chapitre I: les composés organiques volatiles (COV)

I. La pollution atmosphérique.....	2
I. 1.généralités et définition.....	2
I.2.Les classe de polluants atmosphériques.....	2
II. Les composés organiques volatils.....	2
II. 1. Définition des COV	2
II.2 .Origine des émissions de COV.....	4
II.3. Utilisations industrielles des COV.....	4
II.4 .Effets et impacts des COV.....	5
A. Effets des COV sur l'environnement	5
B. Effets sur la santé	6
B.1. Effets directs	6
B.2 .Effets indirects.....	8
II.5 .Procédés de traitement des rejets de COV.....	8
* Le choix d'une technique de traitement	10
A. Techniques de récupération.....	11
A.1. L'absorption.....	11
A.2. L'adsorption	12
A.3. La condensation.....	13

SOMMAIRE

A.3.1. La condensation dite mécanique.....	13
A.3.2.La condensation cryogénique.....	13
A.4. Les Techniques membranaire.....	14
B. Les Techniques destructives	14
B.1. Oxydation thermique	14
B.2. Oxydation catalytique.....	15
B.3 .Les procédés émergents	15
B.3.1. La photocatalyse.....	15
B.3.2 .Les plasmas	15
B.4. Le procédé biologique.....	16

Chapitre II: l'Oxydation des composés organiques volatils

I- introduction.....	17
I-1- Définition de l oxydation catalytique.....	17
I- 2-Description du procédé.....	18
II- Le Catalyseur.....	18
II- 1-Classement du catalyseur.....	19
A-Classement selon la nature du catalyseur	19
A.1.Catalyse hétérogène.....	19
A.2.Catalyse homogène.....	20
A.3.Catalyse enzymatique.....	20
B-Classement selon le type de réaction activée.....	21
B.1.Catalyse acido-basique	21

B.2.Catalyse spécifique.....	21
B.3.Catalyse générale.....	21
B.4.Catalyse d'oxydoréduction.....	21
B.5.Catalyse nucléophile.....	21
B.6.Catalyse par transfert de phase.....	22
B.7.Autocatalyse.....	22
B.8.Catalyse amusante.....	23
II-2-Les catalyseurs d'oxydation	23
A. Les catalyseurs non zéolithiques	23
A.1. Métaux nobles	23
A.2. Oxyde de métaux	24
B. Les catalyseurs zéolithique.....	25
B.1.Généralités.....	26
B.2. Composition	27
B.3. Famille de zéolithes	31
B.4. Acido-basicité des zéolithes	31
B.5. Acidité de Brønsted	32
B.6. Acidité de Lewis	32
B.7. La zéolithe Faujasite (FAU).....	33
B.8. Influence de la structure	33
B.9. Influence de l'acido-basicité	34
B.10. Influence de la nature et du taux en métal	34
III - Avantages et Inconvénients.....	35

SOMMAIRE

Chapitre III: Synthèse bibliographique de quelques travaux sur l'oxydation catalytique de COV

Introduction.....	36
I. Préparation des catalyseurs.....	36
I.1. Echange.....	36
I.2. Préparation par la méthode d'imprégnation (Imp).....	36
I.3. Calcination.....	37
II. Caractérisation des catalyseurs	37
III. Explication de ce qui a été mentionné dans le tableau	39
Conclusion	44

La figure I.1 : Liste non-exhaustive des principales sources d'émissions des composés organiques volatiles.....	4
Figure I.2: Modification du cycle de Chapman par la présence de COV.....	6
Figure I.3 : Organigramme simplifié des principaux procédés de traitement de COV présents dans des émissions industrielles.....	10
Figure I.4: Le phénomène d'adsorption.....	12
Figure II.1: Étapes de l'hydrogénation d'une double liaison C=C à la surface d'un catalyseur.....	20
Figure II.2 :différents types des zéolithes.....	28
Figure II.3 : schéma de préparation de zéolithes Y creuse par un procédé en 3 étapes.....	29
Figure II.4 : schéma de préparation de zéolithes Beta creuse à partir de zéolithe CIT-6 et contenant des nanoparticules de platine encapsulées.....	30
Figure II.5 : image MET d'un creux de zéolithes Beta contenant des nanoparticules de platine encapsulées (gauche); reconstitution d'un cristal par tomographie 3D (droite).....	30

Tableau I. 1. Principaux types de COV et secteurs industriels d'utilisation.....	3
Le tableau I.2: liste non-exhaustive des effets directs des COV sur la santé	7
Tableau III.1 : déférant paramètres pour l'oxydation catalytique des COV	38

Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une source majeure de la pollution directe (toxicité, odeur) ou indirecte (« smog » et réchauffement) de l'air.

Parmi les COV, on peut citer les composés aromatiques (toluène, xylènes), cétoniques (acétone, méthyléthylcétone), les alcools (méthanol, éthanol, propanol), les acétates (acétate d'éthyle) et les dérivés chlorés (chlorure de méthylène, perchloroéthylène).

Malgré les découvertes de nouveaux procédés et l'investissement des industries orienté vers des systèmes répondant aux critères de chimie verte, l'emploi de méthodes curatives reste indispensable. Souvent couplées afin d'optimiser leurs efficacités, ces méthodes curatives peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de récupération et les méthodes de destruction.

Parmi ces dernières, l'oxydation catalytique s'impose pour la destruction de faibles concentrations de COV.

L'oxydation catalytique permet de réaliser une oxydation totale du polluant, soit la transformation du composé en molécules d'eau et de dioxyde de carbone dans les effluents gazeux. Leurs impacts environnementaux mineurs, leur bonne image auprès du grand public et leurs coûts modérés en termes d'investissement et de fonctionnement comparé aux techniques physico-chimiques, sont des arguments qui plaident pour leur développement et leur utilisation.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet de différents types de composés organiques volatils au cours de son oxydation catalytique sur différents catalyseurs notamment en ce qui concerne les zéolithes.

Ce mémoire se divise en trois chapitres. Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique. Le troisième chapitre traite d'une synthèse de quelques travaux traitant de ce sujet.

I. La pollution atmosphérique :

I. 1. Généralités et définition :

La pollution atmosphérique est définie comme étant toute contamination de l'environnement par tout agent chimique physique et biologique qui se trouve au-delà de sa concentration normale modifiant ainsi les caractéristiques de l'atmosphère [1].

La pollution de l'air constitue à la fois une atteinte à la qualité de vie et à la santé. Elle est aussi néfaste pour l'environnement et le climat.

I.2. Les classes de polluants atmosphériques:

La pollution atmosphérique regroupe plusieurs familles de polluants classées selon leur nature et le degré de dispersion de leurs composants on distinguera:

- Les polluants inorganiques: oxyde d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x) L'ozone (O_3)
□ sulfure d'hydrogène (H_2S) ammoniac (NH_3).....etc.
- Les polluants organiques: hydrocarbures saturés .insaturés □ cycliques □ polycycliques □ aldéhydes □ cétones □ Ces polluants organiques constituent pour la plupart les composés organiques volatils.
- les aérosols (particules □ suies □ fumées [2].

II. Les composés organiques volatils:

Afin de mieux cerner la problématique des composés organiques volatils, il est important de maîtriser la définition chimique et législative de ces composés. Il apparaît ensuite opportun de connaître leurs sources d'émissions, leurs utilisations industrielles, leurs effets sur la santé et l'environnement.

II.1. Définition des COV:

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont définis par une directive de la Communauté Européenne comme les composés contenant du carbone et de l'hydrogène. Ce dernier pouvant être substitué totalement ou partiellement par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote), dont la pression de vapeur saturante à

20 °C est supérieure à 10 Pa (les oxydes et carbonates sont exclus) [3] et qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeurs dans les conditions de fonctionnement de l'installation [4].

Plus généralement, sont considérés comme des COV, les composés comportant deux à six atomes de carbone (C₂ à C₆). Les différentes familles chimiques : alcanes (butane...), alcanes substitués (dichlorométhane), alcènes (éthylène ...), alcools (méthanol...), composés aromatiques (benzène, Toluène...), esters (acétate d'éthyle...), cétones (méthyle éthyle cétone...) [5].

Ils sont largement utilisés dans le secteur industriel en tant que solvants et se retrouvent ainsi dans les rejets gazeux de ces industries [6].

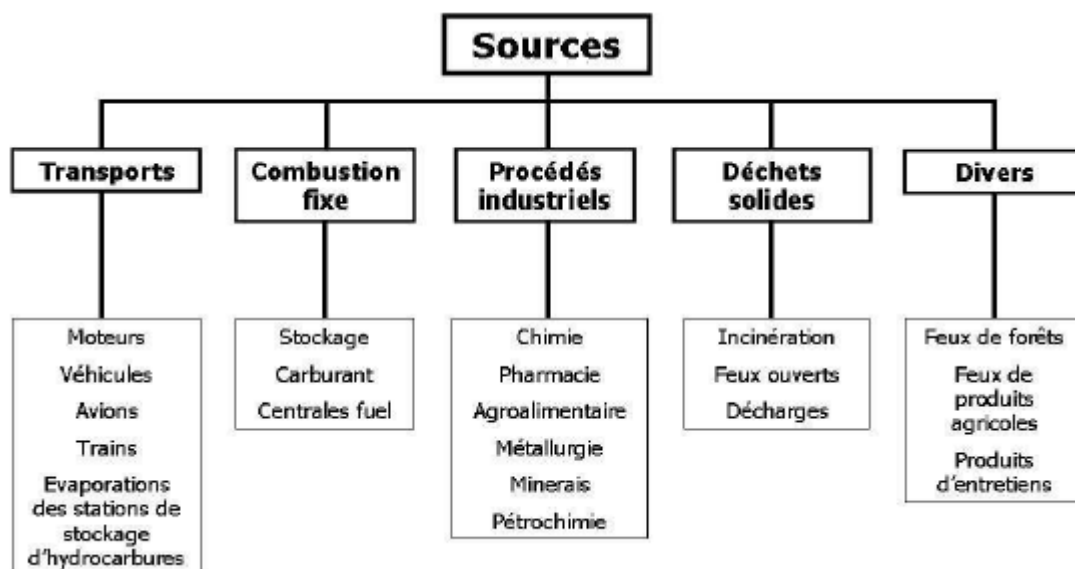
Le tableau 1 présente les différents types de COV et les secteurs industriels d'utilisation [7].

Tableau I. 1. Principaux types de COV et secteurs industriels d'utilisation

Différents types de COV	Secteurs industriels
	Peinture (automobile, tôles...)
	Vernis (bois)
Hydrocarbures (toluène, hexane, heptane)	Dégraissage des métaux
Alcools (éthanol, butanol, propanol)	Revêtements adhésifs (post-it, enveloppes...)
Ethers	Revêtements plastiques
Cétones (acétone, cyclohexanone, MEC)	Emballages
Esters (acétate d'éthyle, de propyle)	Protection et traitement (bois, métaux, végétaux...)
Solvants chlorés (chlorure de méthylène.....etc.)	Impression sur papier
Essences	Impression sur métal et plastique (canettes...)
Coupes pétrolières (solvants)	Bandes et supports magnétiques
	Industries chimiques et pharmaceutique
	Transfert des carburants

II.2 .Origine des émissions de COV:

Pour pouvoir diminuer les émissions de COV il est nécessaire d'identifier les sources de ces émissions. Les émissions de COV ont des origines nombreuses et variées mais les principaux secteurs émetteurs sont les transports, la combustion fixe, les procédés industrielle, les déchets solides,..... (Fig I.1) [8].



La figure I.1 : Liste non-exhaustive des principales sources d'émissions des composés organiques volatiles

II.3. Utilisations industrielles des COV:

Les composés organiques volatiles font l'objet de nombreuses utilisations en tant que solvant, dégraissant, dissolvant, conservateur, agent de nettoyage, disperseur [4]. Ils entrent donc, seuls ou en mélange, dans un grand nombre de procédés d'industries manufacturières utilisatrices de solvants comme les industries de chimie de base et chimie fine, de parachimie, de dégraissage des métaux, d'application et de fabrication de peinture, de fabrication de colles et adhésifs, de préparation de caoutchouc, les imprimeries, les papeteries, la pharmacie, la parfumerie ..., ou n'impliquant pas de solvants : raffinage du pétrole, utilisation de composé chlorés fluorés, industries agroalimentaire [9].

A ce titre, ils sont par conséquent présents dans les rejets gazeux émis par ces industries, et ils sont donc retrouvés dans l'atmosphère en quantité non négligeable.

II.4 .Effets et impacts des COV:

La présence des composés organiques volatiles dans l'atmosphère présente des risques directs et indirects pour la santé humaine et pour l'environnement. Cependant, c'est un sujet complexe et encore mal connu du fait de la rareté des travaux réalisés.

A. Effets des COV sur l'environnement :

Les COV sont connus pour être l'un des groupes de composants majeurs contribuant à la pollution de l'air pour plusieurs raisons.

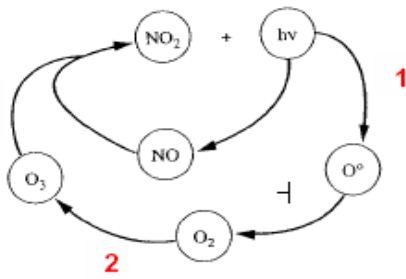
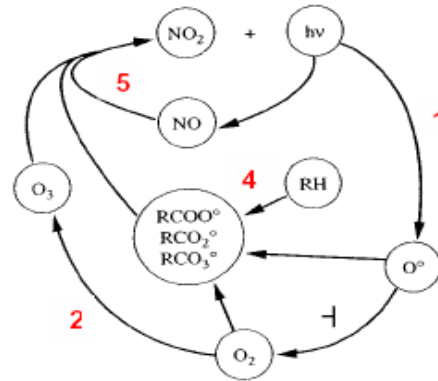
- pollution directe:

Pour les végétaux □ les COV contribuent aux dégradations forestières en accentuant le pouvoir acidifiant des oxydes de soufre et d'azote.

- précurseurs de l'ozone dans l'air:

D'autres effets indirects tels que le réchauffement planétaire et le changement climatique sont dus partiellement aux COV.

En fait □ les COV dans l'air affecte la chimie atmosphérique puisque les radicaux générés par ces COV vont réagir avec l'oxygène pour former le dioxyde d'azote NO_2 □ laissant ainsi l'ozone O_3 s'accumuler en provoquant un déséquilibre dans le cycle de Chapman. L'ozone troposphérique forme aura ainsi un impact sur les végétaux en altérant leur résistance et en accélérant leur vieillissement. De ce fait □ la photosynthèse sera perturbée puisque la capacité à capter le CO_2 par les végétaux sera atténuée □ ce qui accentuera le réchauffement climatique (figure I.2) [1].

Cycle de ChapmanCycle de Chapman modifié
par la présence de COV**Figure I.2: Modification du cycle de Chapman par la présence de COV.****B. Effets sur la santé :**

Les troubles causés par les composés organiques volatils sur la santé peuvent aller de simples irritations à des troubles beaucoup plus sévères comme des problèmes cardiaques ou l'apparition de cancers. A ce titre ils constituent donc un problème sanitaire à prendre en compte.

B.1 Effets directs :

Les émissions de COV ont un impact direct sur la santé humaine. L'ampleur et la nature des effets des COV sur la santé humaine dépendent de nombreux facteurs notamment du type de COV, du niveau de la durée et de la voie d'exposition (ingestion, respiration et absorption cutanée). La toxicité des COV varie largement en fonction de la nature de composé organique.

Tandis que les certains d'entre eux n'ont pas d'effet connu sur la santé d'autres sont hautement toxiques [2].

Les composés organiques volatils présentent un caractère irritant pour les yeux, la peau, et les muqueuses. Les solvants à base de composés halogènes ou aromatiques comme le chloroforme ou le styrène entraînent des irritations cutanées et plus particulièrement des tissus adipeux [10]. Une exposition à certains composés aromatiques peut également

entraîner des irritations des yeux [11]. Par ailleurs, à des concentrations plus élevées, d'autres composés organiques volatiles sont aussi à l'origine de troubles cardiaques comme le toluène, le chloroforme ou le trichlorométhane [10].

Certains COV présentent un pouvoir toxique combiné à un potentiel cancérigène [12]. De plus, il a été montré qu'une exposition aux BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène) pouvait entraîner le cancer de la vessie par exemple [13]. Les hydrocarbures halogénés sont eux reconnus pour leurs effets mutagènes et pour leurs effets néfastes sur le système nerveux provoquant généralement un état d'excitation proche de l'état d'ivresse alcoolique suivi d'une dépression du système nerveux [10].

Le tableau I.2: liste non-exhaustive des effets directs des COV sur la santé [8].

Effets sur la sante	Nom de COV	utilisation
leucémie	Toluène	/
cancérigène	1,3-butadiène Acrylonitrile Chlorure de vinyle	/
Irritation des voies respiratoires et maux de tête	Benzène Toluène Xylène	Industrie pétrochimique
Irritation oculaires et des voies respiratoires	Chloroforme Chlorure de méthyle Chlorure de méthylène	solvant

Enfin, il faut noter le gêne olfactif provoqué par la présence de certains composés organiques volatiles dans l'atmosphère. A proximité des installations émettrices de solvants, ce gêne est effectif pour le voisinage ainsi que pour le personnel travaillant à l'intérieur des ateliers. Les composés susceptibles de générer des mauvaises odeurs sont les composés soufres (mercaptans) [14]. Mais un grand nombre d'autres composés organiques

volatiles occasionnent des gênes olfactifs comme les alcools, les aldéhydes, les composés amines ou les hétérocycles [15].

B.2 .Effets indirects :

Les composés organiques volatiles sont des précurseurs de l'ozone troposphérique, reconnu pour ces effets irritants et toxiques. A ce titre, une étude menée par l'Institut Français de Veille Sanitaire (InVS) évalue une augmentation de la mortalité quotidienne de 2 à 3 % pour une augmentation de 50 tg/m^3 de la teneur moyenne en ozone pendant huit heures.

La présence de composés organiques volatiles dans l'atmosphère a donc des effets néfastes aussi bien sur l'environnement que sur la santé humaine. Des réglementations ont donc été mises en place afin de limiter les émissions des différentes sources de pollution anthropique [16].

L'ozone troposphérique endommage les arbres et les cultures, irrite les yeux et engendre des maladies respiratoires.

Une altération de l'eau potable due au passage des COV de l'atmosphère dans les milieux aquatiques (eaux souterraines ou de surface) a également été remarquée.

II.5 .Procédés de traitement des rejets de COV:

Les technologies actuelles ne permettent pas, dans tous les cas, le passage à des procédés totalement propres (chimie verte) et nécessitent donc l'apport de méthodes curatives.

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories bien distinctes :

- les méthodes de récupération
- les méthodes de destruction [17]

Le procédé de destruction le plus répandu, de loin, est l'incinération: 80 % des rejets de COV sont traités ainsi. Les rejets de COV sont oxydés soit directement dans une flamme, soit, moins fréquemment sur un support catalytique. [3]

Les scientifiques ont donc mis au point plusieurs technologies de traitement, et leurs utilisations dépendent de critères de l'effluent à traiter tels que le débit, la composition et les concentrations en polluants du gaz, la nature continue ou discontinue de l'effluent gazeux, la température et l'humidité, la teneur en poussières ou la biodégradabilité des polluants [18].

Les différentes techniques sont plus complémentaires qu'antagonistes, leurs domaines d'applications étant assez distincts.

De plus, les méthodes biologiques sont les plus appropriées pour le traitement de gaz faiblement chargés en polluants (de fortes charges pouvant avoir un effet inhibiteur sur la croissance bactérienne) [19]. Plusieurs paramètres sont pris en compte dans le choix de la technique, des critères propres de technique d'épuration comme les coûts d'investissement et de fonctionnement, l'encombrement au sol du système de traitement, la récupération et/ou la valorisation des composés.

Les techniques les plus utilisées sont : les incinérations thermiques et catalytiques, le lavage, l'adsorption, la condensation, les techniques membranaires et les techniques biologiques (la biofiltration, le lavage biologique et la biopercolation) [18]. Ces techniques peuvent être subdivisées en deux grands groupes : les techniques récupératives (le lavage, l'adsorption, la condensation et les techniques membranaires) et les techniques destructives (l'incinération et les techniques biologiques).

Okeke propose une classification des techniques d'éliminations des composés organiques volatiles et sont récupères ou détruits [20] (figure I.3).

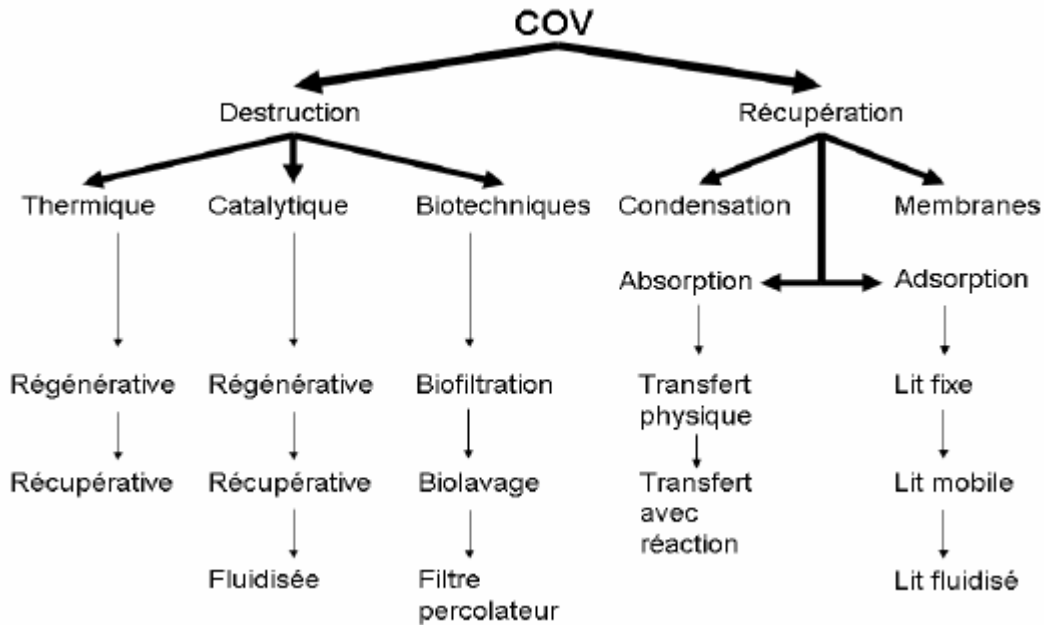


Figure I.3 : Organigramme simplifié des principaux procédés de traitement de COV

présents dans des émissions industrielles.

* Le choix d'une technique de traitement

Aujourd'hui, il n'existe pas de technique universelle pouvant s'adapter à tout type de rejet gazeux à traiter. Chaque procédé à son domaine de faisabilité et doit être choisi principalement selon les critères suivants. En premier lieu, on peut citer la qualité de l'air à traiter (quels types de COV, humidité, poussières, autres...). En effet, l'humidité peut être un facteur déterminant puisque, par exemple, dans le cas de l'adsorption, de fortes compétitions peuvent être observées empêchant le piégeage des molécules. La présence d'un mélange de

COV peut être également contraignant et on préférera une méthode destructive plutôt que récupérative. Il faut également tenir compte des débits, des concentrations, des paramètres physiques et des paramètres de sécurité (explosivité, réactivité, corrosivité...).

La destruction par voie thermique est de nos jours la méthode la plus utilisée. En effet, malgré des températures de destruction totale beaucoup plus faibles par voie oxydo-catalytique, les industriels restent prudents sur l'emploi de cette méthode destructive probablement du fait de la crainte liée à l'empoisonnement du catalyseur. Dans ces deux cas, les systèmes peuvent être équipés d'échangeurs pouvant permettre, notamment grâce à

la chaleur dégagée par la combustion des COV, l'autothermie du système et par conséquent une diminution du coût de fonctionnement [17].

A. Techniques de récupération :

Ce type de technique permet de récupérer les solvants dans des émissions gazeuses ou liquides de fortes concentrations (1 à 50 g/m³) et pour des débits moyens (100 à 10000 m³/h) [8].

A.1 L'absorption:

L'absorption est réalisée dans une colonne de lavage dans laquelle les effluents gazeux à traiter et le liquide d'absorption circulent à contre-courant. La régénération du liquide d'absorption est réalisée par distillation [21]. La pollution n'est pas éliminée mais seulement transférée dans une phase liquide. La récupération du composé organique volatile peut s'avérer complexe car une extraction de la phase liquide est ensuite nécessaire, ce qui augmente considérablement le coût du procédé [22].

Les composés organiques volatiles récupérés peuvent subir, si nécessaire, un traitement final avant recyclage ou commercialisation. Cependant de très bonnes capacités d'élimination sont rencontrées dans certaines mises en œuvre (compris entre 90 et 95% pour le lavage de rejets chargés en alcools, aldéhydes ou mercaptans). De très hauts débits de rejets à charge moyenne ou élevée peuvent être traités (jusqu'à 160000 m³/h) [18].

Il faut noter que l'eau est le principal liquide de lavage utilisé pour la récupération de composés hydrophiles. Pour les composés hydrophobes, des solutions acides, basiques ou oxydantes sont utilisées ; mais également des huiles ou solvants lourds comme par exemple pour le lavage de rejets riches en toluène par le PEG (polyéthylène glycol) [23], ou le DEHA (di (2-éthylhexyl) adiante) [24], ou encore l'utilisation d'huile de silicone seule ou en mélange avec l'eau [25].

A.2 L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de transfert d'une molécule depuis la phase gazeuse ou liquide vers la surface d'un solide. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption) □ exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. La capacité à adsorber d'un solide étant limitée □ l'adsorption doit être renouvelé lorsqu'il parvient à saturation ou régénéré en partie par désorption dans la plupart des cas par circulation de vapeur d'eau à travers le filtre contenant l'adsorbant [2]

Il existe de très nombreux types d'adsorbants car les procédés d'adsorption sont utilisés pour bien d'autres applications que le traitement des COV, que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide: séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, purification d'hydrogène, désulfuration du gaz naturel, décoloration des jus sucrés, purification d'effluents, séparation de molécules pour la pharmacie, traitement d'eaux... Pour le traitement des COV, il en existe trois types principaux:

- Les charbons actifs, de loin les plus utilisés.
- Les zéolithes.
- Les adsorbants à base polymère [3].

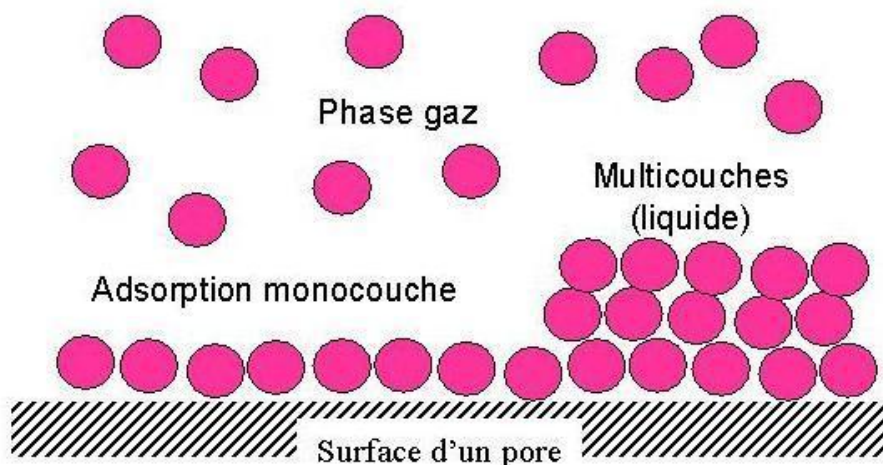


Figure I.4: Le phénomène d'adsorption

A.3 La condensation :

Le procédé consiste à transformer les composés organiques volatiles en liquide ou solide par abaissement de la température par contact direct ou indirect avec un fluide frigopoteur. Ils sont largement utilisés comme les solvants chlorés et les solvants aromatiques, aliphatiques, appliquent dans: évènements cuves de stockage, les réacteurs chimiques, la pétrochimie, la pharmacie et la chimie.

Le rendement d'abattement jusqu'à 92 % du procédé et nécessité de mettre en place une autre technologie (charbon actif pour les chlorés) et à la fin la possibilité de récupération du solvant sans modification de composition [21].

On distingue :

A.3.1. La condensation dite mécanique :

Limitée à des températures de -30 voire -40 °C au moyen de compresseurs et d'échangeurs, elle est parfois utilisée pour réduire des concentrations importantes en préalable à une technique de récupération ou de destruction.

A.3.2. La condensation cryogénique :

Est une technique de captation des COV par condensation. La pression de vapeur saturante diminue avec la température. Quand la pression partielle d'un composé est supérieure à sa pression de vapeur saturante les molécules se condensent ou se solidifient si la température est inférieure à la température du point triple. L'abaissement de la température peut être obtenu mécaniquement (grâce à des compresseurs) ou en utilisant des fluides cryogéniques (azote liquide -180°C). Le choix va dépendre de la volatilité des molécules. Plus une molécule est volatile et plus la température de condensation sera basse. Il dépend également de la concentration finale désirée. Plus elle est faible et plus la température nécessaire sera basse. Cette technique peut être utilisée seule notamment pour des molécules avec une faible volatilité ou en amont d'une autre technique nécessitant une concentration de polluant dans le flux gazeux plus faible pour être plus efficace [8].

A.4. Les Techniques membranaire:

La séparation sur membrane est un procédé permettant de séparer le polluant de l'air par la mise en œuvre d'un matériau semi perméable qui retient le composé à éliminer. Le flux d'air est génère par une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

L'efficacité du traitement par techniques membranaires dépend de la pression appliquée et de la sélectivité de la membrane. Les procédés les plus couramment rencontrés sont l'effluent gazeuse [26], et la pervaporation [27]. La surface utilisée et le prix de fabrication des membranes rendent ce procédé onéreux. De plus il est sensible aux variations de débits et de concentrations.

B. Les Techniques destructives :

Dans cette optique □ les COV sont détruits. Ces techniques sont utilisées dans le cas de mélanges complexes [28]. Les techniques destructives permettent de réaliser une oxydation totale du polluant, soit la transformation du composé en molécules d'eau et de dioxyde de carbone [29].

Pour les composés organiques volatiles, l'équation stœchiométrique s'écrit alors :



B.1. Oxydation thermique :

L'oxydation thermique s'opère à des températures supérieures à 700 °C et elle est adaptée pour des concentrations de COV élevées (5 à 20g/m³) garantissant des taux de conversion supérieurs à 95 %. L'oxydation se produit dans une "chambre d'oxydation. Pour obtenir une réaction optimale □ on doit respecter la "règle des 3T":

- Température suffisamment élevée pour permettre la réaction.
- Temps de séjour dans la chambre: généralement compris entre 0.5 et 2 s.

- Turbulence: teneur en oxygène aussi homogène que possible et suffisante (>16%)
Mélange en flux turbulent dans la chambre de combustion.[2].

B.2. Oxydation catalytique:

L'effluent chargé est oxydé par passage à travers un lit catalytique constitué d'éléments actifs à base de métaux précieux ou d'oxydes métalliques à une température de 200 à 450°C. L'énergie calorifique apportée est moindre que dans l'oxydation thermique grâce à l'utilisation de catalyseurs d'oxydation qui permettent d'accélérer la réaction et de diminuer son énergie d'activation [30].

B.3 .Les procédés émergents :

Parallèlement à ces techniques dites traditionnelles, des technologies émergentes dont la photocatalyse et les plasmas froids connaissent un développement scientifique important.

B.3.1. La photocatalyse :

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela une substance catalytique est utilisée [31]. Elle prend part à la réaction et est régénérée en fin de réaction. Elle est donc théoriquement utilisable à l'infini. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux [32].

B.3.2 .Les plasmas :

Le traitement d'effluents gazeux contenant des composés organiques volatils (COV) par un plasma non-thermique est une alternative aux techniques conventionnelles telles que la pyrolyse et la catalyse thermique. Le but de ces techniques est d'oxyder totalement les

COV en CO_2 et H_2O sans formation de sous-produits. Il a été montré que le traitement de COV contenus dans l'air par un plasma seul entraînait la formation de CO , NO_x et ozone [33].

B.4. Le procédé biologique :

Les composés organiques volatiles peuvent également servir de substrat à des micro-organismes (bactéries principalement, mais aussi champignons, moisissures, levures ou algues microscopiques). Ce procédé est adapté à des composés organiques volatiles solubles dans l'eau, biodégradables et à des concentrations suffisantes et autant que possible stables. Le carbone des composés organiques volatiles est alors utilisé comme source de biosynthèse (création de biomasse) et d'énergie [20].

Le traitement biologique des COV consiste à mettre en contact l'effluent gazeux pollué avec des micro-organismes en suspension dans un liquide ou déposés sur un solide régulièrement arrosé. Les micro-organismes vont utiliser les composés organiques volatiles comme substrat et les dégrader en une biomasse composée d'eau et de produits minéraux de CO_2 et éventuellement de sous-produits d'oxydation (dans le cas d'une oxydation incomplète) selon la réaction présentée ci-dessous:



Cette technique n'est applicable que si les COV étudiés sont solubles dans l'eau, biodégradables et en faible concentration [2].

I - introduction:

Le traitement des composés organiques volatiles est nécessaire dans de nombreux secteurs industriels tels que : peinture, automobile, industrie chimique, revêtement métallique, combustion, calcination, industrie alimentaire, industrie de l'impression... L'oxydation catalytique permet l'élimination des COV conformément aux besoins réglementaires et avec un coût énergétique très faible.

L'oxydation catalytique est un procédé qui permet l'abattement de tous ces gaz nocifs. Elle est essentielle pour la préservation de l'environnement [34].

Le procédé d'oxydation en voie humide est un procédé d'oxydation chimique, à grand potentiel dans le traitement des eaux résiduaires, pour détruire les polluants dissous en phase aqueuse [35].

1- Définition de l'oxydation catalytique:

Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (en anglais : **Catalytic Wet Air Oxydation**) est capable de transformer tout composé contaminant de façon ultime en dioxyde de carbone et en eau, et peut également détruire des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque. Le procédé utilise l'air comme élément oxydant, qui est mélangé avec l'effluent à traiter et passé dans un catalyseur, sous haute pression et haute température. Si une désinfection totale n'est pas nécessaire, la fraction d'air, la température et la pression peuvent être réduits, afin de limiter les coûts opérationnels [36].

Le procédé OCAH est particulièrement adapté financièrement pour le traitement d'effluent fortement contaminés (Demande Chimique en Oxygène de 10 000 à 100 000 mg/l), ou contenant des composés n'étant pas encore biodégradables ou étant toxiques pour le traitement biologique. Les équipements d'oxydation catalytique à l'air humide offrent également les avantages d'être automatisés pour un fonctionnement sans surveillance, d'occuper une surface au sol réduite, et de pouvoir traiter des effluents de débit et de composition variables.

2-Description du procédé:

Les composés organiques (et certains inorganiques) sont oxydés dans la phase liquide lors du contact avec l'air sous pression et à haute température (typiquement entre 120 et 310 C°). La phase liquide et l'air sous pression circulent dans le catalyseur à co-courant. La pression d'opération est maintenue largement au-delà de la pression de saturation de l'eau (15-60 bar) de façon à ce que la réaction ait lieu dans la phase liquide. Cela permet au mécanisme d'oxydation d'avoir lieu à températures inférieures à celles nécessaires dans un incinérateur. Les temps de contact vont de 30 à 90 min, et la DCO que l'on souhaite supprimer peut atteindre des valeurs de 75 à 99%. Le rôle du catalyseur est d'obtenir un meilleur rendement que celui obtenu par la méthode classique, sous des conditions comparables, ou de réduire le temps de séjour.

Les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau pour les températures les plus hautes, les composés azotés et soufrés sont transformés en azote moléculaire et sulfates [37].

L'incorporation d'un catalyseur peut être considérée en combinaison avec tous les types d'oxydants (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène et ozone). Le catalyseur peut être homogène comme des sels de cuivre, de fer etc., ou hétérogène comme des oxydes métalliques, des métaux supportés etc [38].

L'oxydation catalytique à l'air humide (CWAO) est un perfectionnement de l'oxydation à l'air humide (WAO) [36]. Elle présente une efficacité bien plus grande que l'OVH. A titre d'exemple, ont étudié l'oxydation de l'aniline et trouvé une conversion totale de l'aniline après 60 min en présence d'un catalyseur platine supporté, mais seulement d'environ 40% après 120 min sans catalyseur, dans les mêmes conditions réactionnelles[39].

II- Le Catalyseur:

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction dans une étape, mais est régénéré dans une étape subséquente. Il ne fait donc pas partie des réactifs. S'il fait partie des produits, la réaction est dite autocatalysée.

Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée. Les catalyseurs agissent seulement sur des produits prédéterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif. S'il la ralentit, il est dit négatif [40].

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent considérablement la production des produits tout en minimisant les coûts de production. Dans la nature et en biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Il s'agit des enzymes.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre.

En plus de modifier la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres :

- **la sélectivité** : un catalyseur sélectif favorise la formation du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO_2 et H_2O ;
- **la durée de vie** : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction.

II- 1-Classement du catalyseur:

A-Classement selon la nature du catalyseur :

A.1. Catalyse hétérogène:

La catalyse est hétérogène quand le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides. Les principales étapes du mécanisme sont décrites par la figure ci-contre.

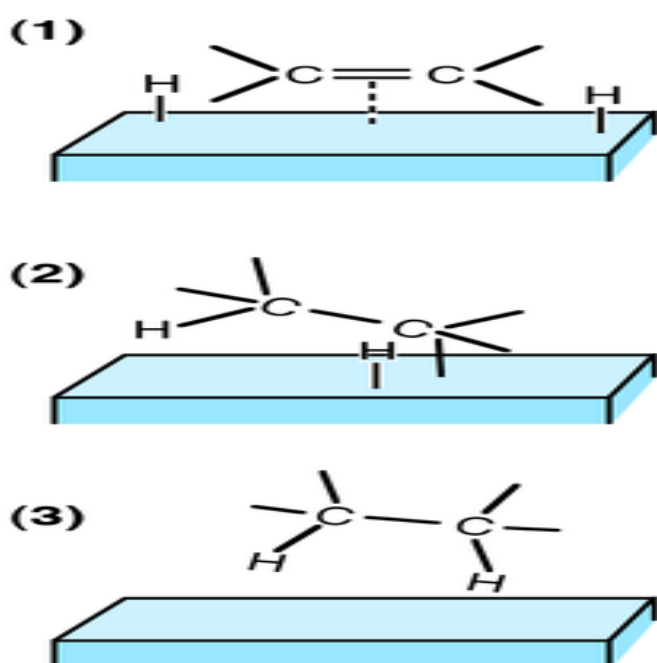


Figure II.1: Étapes de l'hydrogénation d'une double liaison C=C à la surface d'un catalyseur

- (1) Les réactifs sont adsorbés sur la surface du catalyseur et H₂ est dissocié.
- (2) Un atome H se lie à l'un des atomes C. L'autre atome C est attaché à la surface.
- (3) Un 2^{ème} atome C se lie à un atome H. La molécule s'éloigne de la surface.

A.2.Catalyse homogène:

En catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont présents dans la même phase. On retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs en solution, en présence d'ions H⁺, d'acides de Lewis, de complexes, etc. tous étant également solubles.

A.3.Catalyse enzymatique:

Dans la biologie, les enzymes sont des catalyseurs des réactions métaboliques. Elles ont des structures basées sur des protéines. Les enzymes solubles peuvent être considérées comme intermédiaires entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes; elles sont homogènes au niveau macroscopique mais au niveau moléculaire les réactions

catalysées ont lieu sur la surface de l'enzyme comme pour la catalyse hétérogène. Les enzymes liés aux membranes biologiques par contre sont hétérogènes.

B- Classement selon le type de réaction activée:

B.1. Catalyse acido-basique:

Dans ces réactions, le catalyseur agit en tant qu'acide ou base. Cet acide ou cette base sont généralement des ions H^+ , HO^- , des acides ou des bases de Lewis, ou encore des oxydes métalliques (Al_2O_3 , V_2O_5 , etc.). On distingue deux cas, selon que la réaction est accélérée par tous les acides (respectivement toutes les bases), ce qui s'appelle la catalyse générale, ou s'il faut un acide (ou une base) en particulier, ce qui s'appelle la catalyse spécifique.

B.2. Catalyse spécifique:

Dans certains cas, un acide particulier sert de catalyseur. Le mécanisme passe alors par un mécanisme qui lui est propre, et qui serait différent pour un autre acide.

B.3. Catalyse générale:

Pour qu'une catalyse soit acido-basique générale, il faut que des acides (ou des bases) faibles catalysent également la réaction. Cette catalyse doit dépendre de la concentration en acide faible, et pas seulement du fait que cet acide peut libérer des ions H^+ [41].

B.4. Catalyse d'oxydoréduction:

Des réactions d'oxydoréduction peuvent aussi être catalysées. Par exemple, la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , l'hydrogénation des alcènes par le nickel de Raney, etc. Une telle catalyse met généralement en jeu un couple redox dont le potentiel sera compris entre le potentiel de l'oxydant et celui du réducteur.

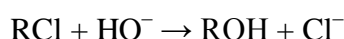
B.5. Catalyse nucléophile:

Des réactions de substitutions nucléophiles peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium. Dans

ce sel, l'ion iodure est très peu lié au lithium, et est un assez bon nucléophile. L'ion iodure est aussi très bon nucléofuge. Il sera donc déplacé par le nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

B.6. Catalyse par transfert de phase:

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces se trouvant dans deux phases différentes. Ainsi, des substitutions nucléophiles, par exemple:



Seraient réalisables si la base HO^- qui est en phase aqueuse et le substrat RCl qui en phase organique pouvaient se rencontrer. Une espèce chimique qui transporterait l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporterait le nucléofuge Cl^- de la phase organique à la phase aqueuse sans se transformer lui-même serait un catalyseur, et dans ce cas, un catalyseur par transfert de phase. Une règle essentielle est que chaque phase doit respecter l'électro neutralité, si bien que si un cation change de phase, un anion doit changer en même temps (ou un cation doit passer en même temps dans l'autre direction).

Les substitutions nucléophiles ne sont pas les seules à pouvoir mettre en jeu une catalyse à transfert de phase, par exemple l'oxydation du styrène par les ions permanganate [42], en présence de $(\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+ + \text{HSO}_4^-$.

B.7. Autocatalyse:

Dans certains cas, le catalyseur apparaît dans le bilan de la réaction, du côté des produits : la réaction est alors autocatalysée. L'effet d'une autocatalyse se traduit par une augmentation de la vitesse de réaction (alors que la vitesse diminue toujours lorsque la réaction avance) avant de diminuer. L'augmentation de la vitesse est due à l'augmentation de la concentration en catalyseur, et sa diminution à la disparition importante de ses réactifs.

B.8. Catalyse amusante:

La cendre peut servir de catalyseur lors de la combustion du sucre. Le sucre, chauffé au briquet, ne produit aucune flamme. Recouvert de cendre, il peut s'enflammer et brûle d'une flamme bleue.

La lampe Berger élimine les mauvaises odeurs en diffusant un produit catalyseur de la substance active dans l'air. [43]

II- 2- Les catalyseurs d'oxydation :

A. Les catalyseurs non zéolithiques:

A.1. Métaux nobles :

Du fait de leur fort pouvoir oxydant, les métaux nobles (PGM : Platinum Group Metals) sont très couramment utilisés pour l'oxydation totale. Dans cette catégorie, deux métaux sont principalement utilisés : le platine (généralement plus actif) et le palladium.

De nombreuses publications montrent la supériorité du platine pour l'oxydation catalytique de COV, notamment pour les alcènes, les alcanes autres que le méthane, les composés oxygénés et les aromatiques.

Moro-oka et Ozaki comparent les activités du platine, du palladium et d'une série d'oxydes en oxydation totale du propène, de l'isobutène, de l'acétylène, de l'éthylène et du propane. Le platine est toujours le plus actif alors que le palladium est moins actif que certains oxydes.

La plus grande activité des catalyseurs à base de platine peut être reliée à une quantité plus importante d'espèce réduite Pt^0 , plus facilement formée que Pd^0 par autoréduction pendant la calcination du précurseur du métal (Pd ou $Pt(NH_3)_4Cl_2$) [17].

L'utilisation des métaux nobles comme catalyseurs a été justifiée par l'augmentation de la vitesse de la réaction dans le traitement de différents polluants tels que l'oxydation totale des composés organiques volatils [44].

Certaines applications des catalyseurs à métaux nobles en OCVH cependant le métal le plus efficace dépend du polluant présent, par exemple le Pd/ZrO₂ à un grand potentiel dans l'oxydation totale de Toluène par rapport à PdO, le mécanisme de la réaction d'oxydation de PdO consiste l'activité de O₂ en [Pd²⁺O²⁻] pour oxydée les hydrocarbures et Pd²⁺ cation de réduction en Pd⁰[45].

A.2. Oxyde de métaux :

Les oxydes métalliques : ce sont des composés oxygénés dans lesquels l'atome d'oxygène est très électronégatif. Exemple : Al₂O₃, SiO₂, MgO et les oxydes des métaux de transition [46].

L'oxydation catalytique sur les oxydes de métaux (BMO : Based Metal Oxide) à largement été étudiée. Ils sont formés à partir des éléments des groupes VIB et IIB de la classification périodique. Ces catalyseurs sont généralement moins actifs et moins sélectifs en CO₂ que les métaux nobles. Cependant, ils sont moins chers et résistent mieux à l'empoisonnement.

Les oxydes métalliques les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P. La conduction se faisant à partir des trous positifs dans ce type de semi-conducteur, les électrons sont très mobiles et permettent d'adsorber facilement l'oxygène en surface sous forme anionique telle que O⁻. Les oxydes de chrome, cobalt, cuivre, nickel et manganèse sont les plus couramment utilisés.

L'ajout d'un métal noble peut augmenter l'activité de ces catalyseurs. Ainsi, il a été montré que les catalyseurs Au/Fe₂O₃ étaient très actifs pour l'oxydation des COV. D'autre part, certains oxydes de métaux ont de meilleures performances que les métaux nobles. Ainsi, C. Lahousse et al [] ont montré que MnO₂ était plus performant que Pt/TiO₂ pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle, du benzène et du n-hexane. De plus, lorsque les COV sont en mélange, les interférences entre les composés rencontrés lors de la réaction d'oxydation sont moins importantes avec MnO₂ qu'avec Pt/TiO₂ et la température de conversion totale pour chaque COV reste la même en mélange et en oxydation simple. La conversion des COV est aussi moins affectée en présence d'eau si l'oxyde de métal est employé plutôt que le platine.

Récemment, des études ont montré que l'oxyde de cérium (CeO_2) était très actif en oxydation totale des COV chlorés [13]. L'oxyde de cérium possède une capacité de transport d'oxygène élevée et une aptitude à se déplacer facilement entre sa forme réduite et oxydée ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$). Du fait de ses propriétés, ce support est un catalyseur majeur dans le domaine de la dépollution automobile.

Un mélange d'oxydes CuO/CeO_2 supportés sur zéolithe a montré que l'activité catalytique (en oxydation de l'éthanol, de l'acétone, du toluène et du benzène) de ce catalyseur était plus importante que sur CuO supporté sur zéolithe, montrant également l'effet promoteur de l'oxyde de cérium [47].

Dans le cas de l'oxydation de COV, l'alumine est très couramment utilisée. C'est pourquoi nous définirons brièvement la nature des sites présents à la surface de l'alumine.

La surface d'une alumine non déshydratée se présente comme une monocouche de groupements hydroxyles OH. La déshydratation se produit par condensation de deux hydroxyles voisins, avec formation d'une molécule d'eau qui est expulsée de la surface, et d'un "pont d'oxygène" [17].

B. Les catalyseurs zéolithiques:

C'est en découvrant des solides qui bouillonnent sous la flamme de son chalumeau que le minéralogiste suédois Cronsted découvre, il y a 250 ans, une nouvelle famille de minerais (aluminosilicates hydratés). Il les nommera zéolithes, du grec "zeô", bouillir et "Lithos", pierre. Les zéolithes étant présentes en très petite quantité sur terre, de nombreux travaux de synthèse ont été entrepris. De nos jours, parmi les 133 zéolithes répertoriées, 130 peuvent être synthétisées et 40 seulement sont d'origine naturelle.

Les ouvrages de Breck, Rabo, Jacobs, Guisnet et Gilson □ ainsi que de nombreux articles regroupés dans des actes de congrès internationaux sur les zéolithes décrivent les structures des zéolithes, leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs propriétés en adsorption ou en catalyse.

B.1. Généralités:

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [3].

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins d'intérêt pour la fabrication de catalyseurs grâce à leurs propriétés physiques et chimiques et en particulier leur réseau microporeux organisé et régulier, à l'intérieur duquel se déroule une partie des réactions catalytiques.

L'accessibilité des sites actifs au sein des cristaux de zéolithes est un paramètre crucial pour assurer le bon fonctionnement du catalyseur ; aussi la diffusion aisée des réactifs et des produits dans leurs pores est-elle pour les industriels un enjeu fort pour la conception de ces produits [48].

Les zéolithes sont composées de canaux et de cavités interconnectés qui après l'évacuation de l'eau de constitution, possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Cette propriété remarquable a ouvert la voie à de nombreux champs d'applications. Les zéolithes sont utilisées pour le séchage des fluides et la dépollution des gaz industriels. La structure de ces solides, ajourée de canaux et de cavités, est à l'origine de leur extraordinaire potentiel dans l'adsorption sélective et la séparation des gaz. Bien des exploitations industrielles mettant à contribution les zéolithes, se sont développées notamment pour le tamisage moléculaire, la séparation des mélanges gazeux, l'élimination des composés soufrés du pétrole et la séparation de l'air en ses différents constituants. De plus, la présence de cations extra-réseau interchangeables entraîne une large utilisation des zéolithes dans les procédés d'adoucissement des eaux. L'échange de cation alcalin ou alcalino-terreux par des protons offre également de nombreuses applications en catalyse hétérogène, comme dans de très nombreux procédés de raffinage (craquage, hydrocraquage, isomérisation...) et de pétrochimie (isomérisation, dismutation et alkylation d'aromatiques) et connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine et de la dépollution.

B.2. Composition:

Les zéolithes sont des polymères cristallins composés d'un arrangement en trois dimensions de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 connectés par leurs atomes d'oxygène. L'assemblage ainsi obtenu de cages (cube-octaèdre..) reliées par des canaux, forme des blocs se répétant sur toute la structure de la zéolithe [17].

La zéolithe Y et la zéolithe Beta sont parmi les solides les plus utilisés pour fabriquer les catalyseurs servant à la conversion des hydrocarbures. Ces matériaux entièrement microporeux sont simples et peu onéreux à préparer, mais les synthèses classiques ne permettent d'obtenir que des cristaux de dimensions relativement importantes (de l'ordre du micromètre, figure II.2a). Or ces "gros" cristaux occasionnent d'importantes limitations quant à l'accessibilité des molécules hydrocarbonées au cœur des zéolithes. Cela signifie que ces dernières sont exploitées de manière très incomplète et, pour y remédier, différentes stratégies existent dans la littérature, toutes destinées à réduire ces contraintes sur le transport des molécules au sein du matériau, en diminuant leurs temps de parcours.

L'approche destructive (*top-down*) consiste à "creuser des trous" dans des cristaux de grande taille (figure II.2c) ; à l'inverse, l'approche constructive (*bottom-up*) vise à assembler des cristaux de dimensions réduites, appelés nanocristaux, et à créer ainsi une porosité hiérarchisée (figure II.2b).

Une troisième voie, apparue plus récemment, est la préparation de cristaux de zéolithe creux (*hollow zeolite crystals* en anglais) [48]. Ces solides se présentent soit sous la forme d'un assemblage particulier de nanocristaux (figure II.2d), soit sous la forme de cristaux de dimensions micrométriques contenant une cavité centrale unique (figure II.2e). L'épaisseur de la "coquille" peut être réduite à quelques dizaines de nanomètres tout en gardant inchangée la surface externe des cristaux.

De telles morphologies présentent en outre l'intérêt de pouvoir y encapsuler des particules métalliques auxquelles l'accès ne sera possible qu'à des molécules de diamètre inférieur au diamètre des micropores de la coquille de zéolithe, entraînant un impact direct sur la sélectivité des réactions (figure II. 2f).

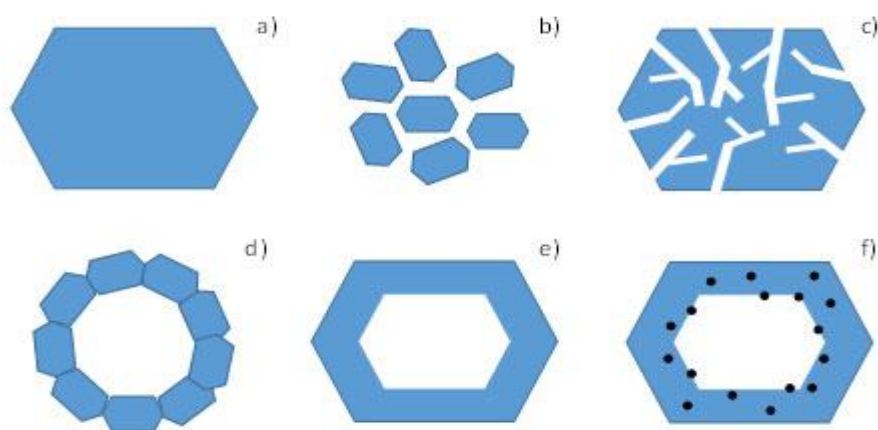


Figure 1 : (a) zéolithe conventionnelle, (b) nanozéolithe, (c) zéolithe mésoporeuse,

Figure II.2 : différents types des zéolithes

(a) zéolithe conventionnelle, (b) nanozéolithe, (c) zéolithe mésoporeuse, (d) nanocapsule de zéolithe polycristalline, (e) monocristal creux de zéolithe, (f) monocristal creux de zéolithe avec particule métallique encapsulées

La cavité interne des zéolithes creuses ainsi obtenues a un diamètre d'environ 0,8 μm et elle est entourée de parois de 0,12 μm (figure II. 3). Ces structures sont plus stables et recèlent moins de défauts que d'autres matériaux référencés dans la littérature.

Après imprégnation par un sel de platine, puis une opération de réduction, un catalyseur bi-fonctionnel très sélectif a été obtenu de par le fait que l'intégralité des nanoparticules de platine se retrouve localisée à l'intérieur de la paroi zéolithique [49].

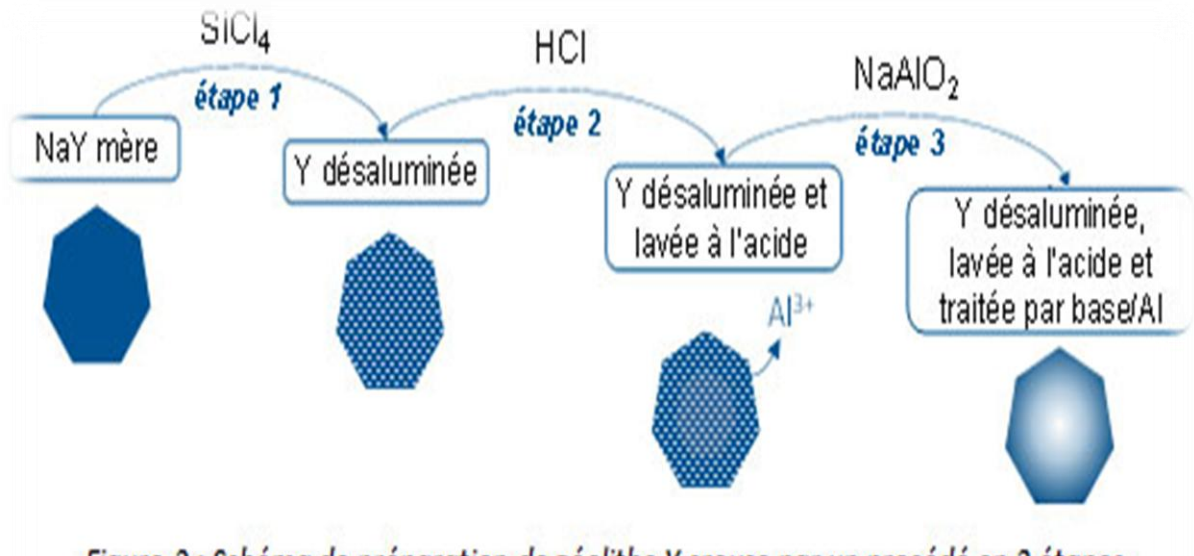


Figure II.3 : schéma de préparation de zéolithes Y creuse par un procédé en 3 étapes

- (a) visualisation au MEB d'un contraste plus marqué au niveau de la paroi.
- (b) zoom au MET sur le réseau zéolithique visible dans la paroi.
- (c) zoom au MET sur des particules métalliques insérées à l'intérieur des parois.

Des cristaux creux de zéolithe Beta ont été obtenus par une méthode différente, utilisant la dissolution-recristallisation (figure II. 4) :

- une zéolithe zincosilicique (CIT-6) de structure analogue à la zéolithe aluminosilicique Beta a d'abord été préparée par synthèse hydrothermale ;
- les cristaux formés ont ensuite été mis en présence d'un gel aluminosilicaté, à une température de 150 °C, entraînant une cristallisation de zéolithe Beta à la surface de la CIT-6, accompagnée d'une dissolution de cette dernière.

À la fin du processus, le matériau obtenu se présente sous la forme d'un cristal de zéolithe Beta avec une cavité interne correspondant à la particule de CIT-6 dissoute. L'addition d'un précurseur de platine directement avant l'étape de transformation permet d'ajouter des nanoparticules de ce métal à l'intérieur de la capsule de Beta (figures 4 et 5).

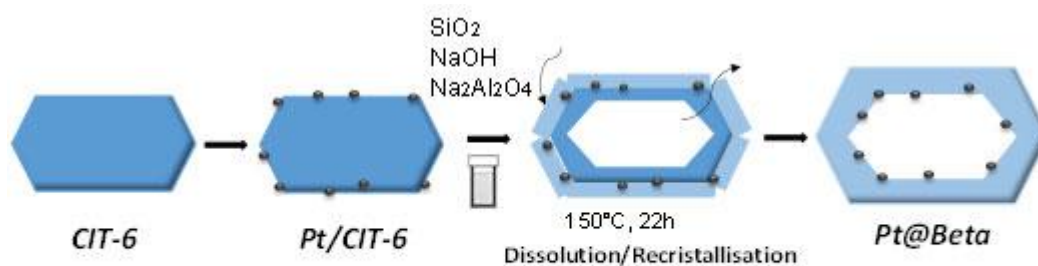


Figure 4 : Schéma de préparation de zéolithe Beta creuse à partir de zéolithe CIT-6

Figure II.4 : schéma de préparation de zéolithes Beta creuse à partir de zéolithe CIT-6 et contenant des nanoparticules de platine encapsulées

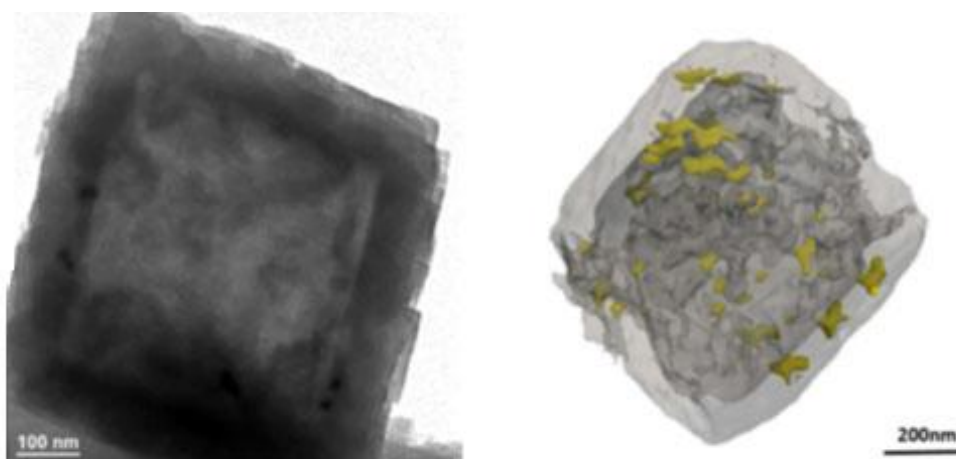


Figure II.5 : image MET d'un creux de zéolithes Beta contenant des nanoparticules de platine encapsulées (gauche); reconstitution d'un cristal par tomographie 3D (droite)

Ces deux nouveaux types de matériaux creux obtenus par ces approches originales sont en cours d'évaluation catalytique afin de quantifier le gain en activité et/ou sélectivité apporté par ces morphologies peu communes. Leurs propriétés diffusionnelles globales sont également en cours de caractérisation par des techniques d'adsorption transitoire (ZLC, TAP). [50].

Enfin, l'impact de l'amélioration de la diffusion dans ce type de morphologie est en cours d'analyse en s'appuyant sur la relation entre le facteur d'efficacité et le module de Thiele, lequel est directement relié aux longueurs caractéristiques des particules de catalyseur [51].

Pour le traitement des COV, on utilise des zéolithes hydrophobes qui ne contiennent pas ou très peu d'aluminium (silicalite). La structure cristalline forme des cavités avec des fenêtres d'entrée de taille calibrée de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules. Ils sont utilisés sous forme d'extrudés ou de poudre fixée sur un support [52].

B.3. Famille de zéolithes:

En catalyse et en adsorption quatre grandes familles de zéolithes sont utilisées :

- Les zéolithes à petits pores pour lesquelles les ouvertures de pores sont délimitées par des anneaux de 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T, aluminium ou silicium (diamètre de 0.3 à 0.45 nm).
- Les zéolithes à pores moyens avec des anneaux de 10 atomes d'oxygènes et 10 atomes T (diamètre de 0.45 à 0.6 nm).
- Les zéolithes à larges pores avec des anneaux de 12 atomes d'oxygènes et 12 atomes T (diamètre de 0.6 à 0.8 nm).
- Les zéolithes à pores ultralarges comme la cloverite (20 T, 0.6*1.32 nm), VPI-5 (18 T, 1.27 nm), AlPO₄-8 (14T, 0.79*0.87 nm). Des études comparant l'ouverture des pores et le diamètre cinétique des molécules ont montré que ces zéolithes pouvaient être utilisées comme tamis moléculaire.

B.4. Acido-basicité des zéolithes :

De nombreuses études ont été menées afin de caractériser les propriétés d'acido- basicité des zéolithes. En majorité, elles ont porté sur l'acidité, mais depuis quelques années la basicité des zéolithes fait l'objet de travaux de plus en plus nombreux [53].

Dans la zéolithe, le site acide est le cation métallique (et surtout le proton dans le cas des zéolithes protoniques) qui peut s'échanger, compensant la charge négative apportée dans le réseau par l'aluminium et le site basique est l'oxygène du réseau adjacent au cation.

Au sein d'une même zéolithe deux facteurs jouent essentiellement sur l'acidobasicité. Nous pouvons citer tout d'abord le rapport Si/Al. Plus une zéolithe est désaluminée, plus le rapport Si/Al augmente et plus le nombre de sites acides diminue.

Cependant, cette désalumination augmente la force acide de chaque site entraînant une augmentation générale de l'acidité de la zéolithe jusqu'à un maximum. Après ce point, l'acidité globale de la zéolithe diminue lorsque le rapport Si/Al augmente puisque la force acide ne varie plus et que le nombre de sites acides baisse.

Au contraire, la basicité d'une zéolithe augmente avec des taux plus élevés en aluminium. En effet, la proximité des atomes d'aluminium est un facteur important de la basicité. Par exemple : un enchaînement AlOSiOAlO conduit à des sites basiques forts tandis que AlOSiOSiOAlO donne des sites basiques de force faible et moyenne. Cependant, les zéolithes ne sont pas que des enchaînements linéaires d'atomes et le réseau même induit un degré de basicité à travers sa topologie [54].

B.5. Acidité de Bronsted:

Les zéolithes utilisées sous forme sodique n'ont pratiquement pas d'acidité. Le remplacement des cations sodium (qui compensent le déficit en charge positive de l'aluminium par rapport au silicium) par des protons permet de les utiliser en catalyse acide. Ainsi l'échange par des ions ammonium suivi d'un traitement thermique va permettre de faire apparaître les sites acides.

B.6. Acidité de Lewis :

La nature des sites de Lewis n'est pas clairement établie. Il a été proposé que les atomes d'aluminium de charpente tricoordinés seraient responsables de l'acidité de Lewis dans les zéolithes.

Cependant, ces espèces n'existeraient pas dans la structure zéolithique sauf après deshydroxylation poussée. L'acidité de Lewis serait donc plutôt attribuée aux espèces aluminiques extra-réseau.

B.7. La zéolithe Faujasite (FAU) :

La zéolithe FAU présente une structure identique à celle de la Faujasite naturelle. Elle est constituée tout comme les autres zéolithes de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- connectés par leurs atomes d'oxygène : 24 tétraèdres TO_4 ($T = \text{Si}$ ou Al) reliés de manière à former 8 cycles à 6 tétraèdres et 6 cycles à 4 tétraèdres formant un cube-octaèdre encore appelé cage sodalite ou cage β . La structure de la zéolithe FAU peut se décrire comme un assemblage de cube-octaèdres reliés les uns aux autres par des prismes hexagonaux

Dans ces conditions, l'hydrogel de départ est constitué des composés suivants :

Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O . La valeur du rapport Si/Al de la zéolithe obtenue dépend de la proportion de chacun des constituants du mélange de base. Classiquement on distingue deux grands types de Faujasites selon la composition et le rapport Si/Al :

- les Faujasites X, dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5
- les Faujasites Y, dont le rapport Si/Al est compris entre 1,5 et 3 [17]

Les formules de maille des zéolithes FAU standard sous forme sodique sont :

- $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ pour la zéolithe Y
- $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}$ pour la zéolithe X

B.8. Influence de la structure:

Chaque type de zéolithe possède des tailles de canaux et de cavités différentes pouvant influencer naturellement sur l'oxydation du composé étudié [55]. Les zéolithes les plus rencontrées pour l'oxydation de composés organiques volatils sont de type Faujasite, Mordenite, Beta et ZSM5. Le choix de la zéolithe est donc important, puisque par exemple, la formation de coke dans la HMOR (zéolithe composée de canaux non connectés) [56] entraîne un blocage des sites actifs et donc une

désactivation très importante contrairement à des zéolithes ayant des canaux interconnectés telles que la HZMS5 ou la HFAU(5).

B.9. Influence de l'acido-basicité :

Un paramètre très important pour l'oxydation catalytique des COV est l'acidobasicité des zéolithes.

Ainsi, la basicité est un paramètre clé pour la conversion en CO_2 , puisque plus la zéolithe n'est basique plus l'activité n'est élevée. Une relation linéaire entre la conversion en CO_2 de COV et la force basique des zéolithes a été montrée [57].

Une zéolithe ayant un fort rapport Si/Al sera moins sensible à l'eau du fait de son hydrophobicité. L'utilisation d'une zéolithe hydrophobe a pour avantage d'éviter l'adsorption sur le catalyseur de l'humidité provenant de l'air et de la réaction.

L'activité catalytique du métal supporté (Pt ou Pd) est fortement influencée par l'acidité ou l'alcalinité du support mais est relativement peu dépendante de la nature du métal. B.L Mojet et al. [58] montrent que la structure électronique des particules de Pt est modifiée par l'acidité ou l'alcalinité de la zéolithe LTL. Lorsque l'alcalinité du support augmente, le potentiel d'ionisation du métal diminue.

B.10. Influence de la nature et du taux en métal :

L'utilisation de zéolithes comme support pour les métaux nobles apporte des avantages en oxydation catalytique. Par exemple, Li et Armor ont montré que l'oxydation du méthane sur $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nécessite des températures de 70 à 80°C plus élevées que celle obtenues à l'aide du catalyseur $\text{Pd}/\text{ZSM}^{-5}$ pour obtenir la même conversion. Ceci peut être relié à une meilleure réduction du palladium sur les zéolithes. Neyestanaki et al. confirment ces résultats avec l'oxydation du propane sur le même type de zéolithes.

L'oxydation du propane à l'aide de différentes zéolithes acides et de supports catalytiques non zéolithiques imprégnés de platine [17] montre que les zéolithes acides échangées au platine sont plus actives que Pt/MgO ou $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'explication proposée suggère que la densité de molécule de propane adsorbée dans la région

interfaciale (atome de platine-support) est plus importante sur les zéolithes donnant ainsi de l'importance à la voie d'oxydation faisant intervenir la région interfaciale métal-oxyde en plus de la voie d'oxydation passant simplement par le Pt. Notons que l'acidité du support ne joue pas ici un rôle important[59].

3. Avantages et Inconvénients :

Les divers types d'oxydation permettent généralement de respecter les exigences réglementaires environnementales concernant les concentrations rejetées. Par contre les fumées contiennent de nouveaux polluants comme par exemple, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Lorsque la température augmente, la concentration en monoxyde de carbone diminue alors que la concentration en oxydes d'azote augmente. Le choix de la température de combustion est donc un compromis entre la destruction du CO, la formation des NO_x l'efficacité de la dégradation des polluants et la dépense énergétique. Comparativement aux installations d'oxydation thermique récupération, les installations régénératives présentent des niveaux d'émission de CO et de NO_x plus faibles. De plus, l'oxydation catalytique émet moins d'oxydes d'azote que l'oxydation thermique.

Par ailleurs, la présence de certains composés dans les effluents à traiter peut être problématique. Par exemple, l'oxydation de composés halogénés forme des produits corrosifs (acide) ou Toxique (dioxydes) qui nécessitent l'utilisation de matériaux spécifiques ou un traitement des fumées Supplémentaire. De même, la présence de particules de silice ou de silicone augmente le risque de bouchage des échangeurs.

Dans le cas des réacteurs catalytiques, il faut prendre en compte la sensibilité des catalyseurs par rapport à certains poisons [57].

Introduction:

L'oxydation catalytique est l'une des voies les plus prometteuses et les plus efficaces pour réduire l'émission des COV. Elle est basée sur l'oxydation de ces polluants en produits non-toxiques, l'eau et le dioxyde de carbone. Ainsi, l'oxydation catalytique, à cause de la présence d'un catalyseur, présente une plus grande sélectivité et nécessite une température plus basse que l'oxydation thermique, ce qui implique un coût plus faible et une économie considérable d'énergie.

I. Préparation des catalyseurs

Avant d'être introduits dans le réacteur, dans les pluparts de ces études, les catalyseurs ont été successivement échangés, imprégnés, calcinés, pastillés et tamisés.

I.1. Echange

Il existe deux types : l'échange cationique et l'échange anionique.

La préparation des catalyseurs au platine [17] par exemple a été réalisée par échange cationique à partir du complexe $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ en présence d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) tel que la zéolithe sous forme de poudre.

Pour effectuer l'échange anionique, la nature des anions initialement présents dans la structure hydrotalcite devrait être considérée. De ce fait, les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité diminue dans l'ordre suivant : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ [01].

I.2. Préparation par la méthode d'imprégnation (Imp)

L'imprégnation connue par la formation de particules de tailles différentes sur la surface du support.

Le catalyseur monolithique utilisé dans le [réf 63] est préparé par imprégnation à sec par une solution de diamminodinitroplatine.

Les résultats ont montré que la méthode d'imprégnation du précurseur sur le support a un effet sur l'aire spécifique du catalyseur calciné plus que la méthode de dépôt-précipitation. Ainsi, quand l'imprégnation sur le support calciné est utilisée, les aires

spécifiques obtenues pour les catalyseurs sont inférieures à celle du support correspondant, et surtout, inférieures à celle du même catalyseur préparé par dépôt-précipitation. [60]

I.3. Calcination:

L'objectif de cette partie est d'évaluer les performances de différents catalyseurs. L'échange est suivi d'une calcination à haute température sous air sec en système dynamique et dans des conditions (hauteur de lit, débit d'air, profil de température) telles que le catalyseur soit le plus court possible. Par exemple dans la thèse de Hammouyaich.Det al [60], qui étudie l'oxydation catalytique du phénol par les catalyseurs NiCuAlCO_3 et NiFeAlCO_3 à 650°C , les oxydes $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ avec $0 < x < 1$ sont obtenus par calcination des hydroxydes sous flux d'air (2 l. h^{-1}) à une température de 700°C (973 K).

La poudre obtenue pour l'oxydation totale du propène et du toluène [01], est broyée et calcinée sous flux d'air à 500°C pendant 4 h (1°C.min^{-1}). La nomenclature des solides Co-Mg/Al-Fe synthétisés avant et après traitement thermique.

II. Caractérisation des catalyseurs :

En générale dans tous les études, les catalyseurs préparés sont séchés, calcinés à haute température et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles la mesure de l'aire spécifique par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (UV-Vis/RD), la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX), la chromatographie haute performance en phase liquide : HPLC, les méthodes d'analyse par chromatographie en couche mince (CCM), titrage de Boehm, ... etc.

Le tableau III.1 résumant des différents travaux antérieurs sur l'oxydation catalytique des COV.

Tableau III.1 : paramètres influençant l'oxydation catalytique des COV évoqués par différents auteurs.

Catalyseur	Oxydant	conditions	Débit Q	Conversion %	réactif	Produit	réf	
NaX	O ₂	280°C +5h	-	80	isopropanol	CO ₂ + H ₂ O	[17]	
NaY				50				
HFAU(5)				50				
PtNaX				80°C				100
PtHFAU(5)				150°C				100
0,5PtHFAU(5)				200°C				100
0,5PtNaX				225°C				90
CeO ₂ /0,5PtHFAU(5)				180°C				39
CeO ₂				225°C				100
MgO				280°C				20
Al ₂ O ₃								
NaX/CeO ₂ (1/5)				180°C +5h				16
NiCuAlCO ₃				H ₂ O ₂				60°C+4h
NiFeAlCO ₃								
x% Ag/CeO ₂ (Imp) X≤20 x=20	Air	T ₅₀ = 200	100 mL/min	50	Propène	CO ₂ + H ₂ O	[60]	
x% Ag/CeO ₂ (DP) x=20		T ₅₀ = 275						
CO ₃ O ₄	Air	350-450°C	5,5N l/h	100	méthane	CO ₂ + H ₂ O	[61]	
Pt/Al ₂ O ₃	Air	210°C	-	100	cyclohexane	CO ₂ + H ₂ O	[63]	
		196°C			cyclohexyle			
		190°C			Benzène			
Au/ZSM-5	O ₂	150°C, 4h	-	16	cyclohexane	Cyclohexane + cyclohexanol	[62]	
Au-Pd/CC	H ₂ O ₂	25°C, 4h		0,32				
Cu-Pd SNCs/TiO ₂	H ₂ O ₂	50°C, 12h		88				
colloïdes de ruthénium	t-BHP.	20°C, 4h		64				
Mg ₄ Al ₂ -HT500	Air	500°C	100 mL.min ⁻¹	25	propène	CO ₂ + H ₂ O	[01]	
Mg ₄ Fe ₂ -HT500		460°C		100				
Co ₄ Al ₂ -HT500		250°C						
Co ₄ Fe ₂ -HT500		240°C			90			
Mg ₄ Al ₂ -HT500		430°C						
Mg ₄ Fe ₂ -HT500		378°C						
Co ₄ Al ₂ -HT500		305°C						
Co ₄ Fe ₂ -HT500		297°C						
La ₂ O ₃		O ₂		500°C	5 ml/min			25
Le platine	400°C		50-60	H ₂ +CO ₂ +				
MgO	700°C		11	H ₂ +CO ₂ +				
CeO ₂	400°C		90	H ₂ +CH ₄ + CO ₂ +CO+				
Pd/c	O ₂	30°C	-	100	toluène	CO ₂ + H ₂ O	[65]	
Cr/c								
Co/c								
20%PVW/HMont	H ₂ O ₂	72 °C+ 10,2 h	-	70	cyclohexène	Epoxyde-C6 +C6-diol	[64]	

III. Explication de ce qui a été mentionné dans le tableau:

Selon le tableau III.1:

L'oxydation[17] est menée dans des conditions proches de celle de l'industrie sur des catalyseurs à base de zéolithe, Pt/zéolithe, mais également sur d'autres oxydes tels que MgO et CeO₂. Ce travail a principalement porté sur l'étude des mécanismes de destruction des COV et de formation des produits secondaires, sur les compétitions d'adsorption des COV en mélanges induisant des effets promoteurs ou inhibiteurs sur la destruction mais également sur la compréhension du mode de fonctionnement des catalyseurs (structure, acido-basicité).

Les résultats montrent la formation de différents produits intermédiaires dépendant du catalyseur utilisé. Sur zéolithe acide, la formation de propène et d'isopropanol est observée. Sur zéolithe basique, la formation d'acétone est principalement observée. L'utilisation de platine sur ces catalyseurs permet de travailler à de plus faibles températures de réaction. Dans toutes les expériences, la zéolithe acide (HFAU(5)) est le catalyseur le moins performant, probablement du fait de la grande quantité de coke formé pendant la réaction.

Hammouyaich.D et al. [59] se sont penchés sur l'élimination d'un polluant organique non biodégradable tel que le phénol comme molécule modèle. Les matériaux (HDL) à base de cuivre et à base de fer seront utilisés comme catalyseurs dans la dégradation d'un composé organique non biodégradable en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme agent oxydant. Divers paramètres ont fait l'objet d'une optimisation car ils ont une influence sur la réaction comme, par exemple, la masse du catalyseur, le volume de l'oxydant, la température de la réaction de dégradation et le pH initial de la solution.

Une étude comparative a été réalisée entre les deux matériaux HDL synthétisés dans ce travail, les résultats obtenus ont montré que le catalyseur à base de cuivre est potentiellement plus actif en oxydation du phénol.

Mira Skaf [60], ont étudié la comparaison physico-chimique et les activités catalytiques dans les réactions d'oxydation entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO préparés par imprégnation et dépôt-précipitation. Deux séries de catalyseurs $x\% \text{Ag/CeO}_2(\text{Imp})$ et $x\% \text{Ag/CeO}_2(\text{DP})$ (où x est le pourcentage massique de l'argent par rapport à la cérine), ont été préparés dans le but de comparer leurs propriétés physico-chimiques. Ensuite leurs activités catalytiques dans les réactions d'oxydation. Les deux séries de catalyseurs ont été testées dans les réactions d'oxydations catalytiques du propène. Le résultat inattendu dans ce travail c'est que, contrairement à la bibliographie, les catalyseurs imprégnés étaient plus actifs que les (DP).

Paul Spender et al. [61] ont étudié l'oxydation catalytique du méthane sur oxyde de Cobalt, il a permis de résoudre les difficultés que l'on rencontre pour leurs mesures d'activité catalytique : à savoir des phénomènes de transfert de chaleur qui, pour une réaction fortement endothermique comme pouvant rendre difficile. L'ensemble de leurs résultats et leur reproductibilité, semblent indiquer que la technique employée est intéressante pour effectuer une étude cinétique et plus généralement des mesures d'activité catalytique.

Anastasia Lebedeva [62] ont préparé des catalyseurs à base de nanomatériaux actifs, sélectifs et recyclables pour des applications en oxydation des hydrocarbures cycliques, en utilisant des réactifs peu néfastes pour l'environnement et l'eau comme milieu réactionnel éco-compatible. L'intérêt principal est porté sur la réaction d'oxydation du cyclohexane, une transformation industriellement pertinente, ayant pour produits finaux les intermédiaires clés pour la production industrielle de l'acide adipique, précurseur des polyamides (Nylons).

Les colloïdes de Ru aisément recyclables ont également été testés avec succès en oxydation d'autres hydrocarbures saturés et insaturés. Dans un second temps, un catalyseur à base de dioxyde de manganèse, métal moins coûteux et abondant, a été synthétisé par un procédé redox original, à partir de KMnO_4 et en présence d'un ammonium quaternaire à tête polaire hydroxylée (HEA16Cl), qui joue simultanément le rôle de réducteur et d'agent stabilisant. Ce système s'est révélé être une alternative pertinente aux procédés à base de métaux nobles.

Les performances catalytiques des colloïdes ruthénium ont ensuite été évaluées dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, en présence d'hydro peroxyde de tert-butyle (t-BHP) comme agent oxydant et de l'eau comme milieu réactionnel. Les différents paramètres réactionnels (nature, quantité et mode d'ajout d'oxydant, type de précurseur métallique) ont été optimisés. Une quantité de 3 équivalents de t-BHP a permis l'obtention de conversions significatives (> 40 %). Par ailleurs, la stabilité des colloïdes en phase aqueuse se traduit par un recyclage sur plusieurs cycles et un maintien des performances catalytiques.

Cynthia Abou Serhal [01], ont mis en évidence au cours de leur essai l'oxydation catalytique des Composés Organiques Volatils (COV). L'objectif principal est de trouver des matériaux catalytiques qui sont des alternatives aux métaux nobles très onéreux. Il s'est avéré que le solide contenant à la fois du cobalt et du fer (CoFe) possède l'activité catalytique la plus élevée. L'intérêt de la voie hydrotalcite par rapport à d'autres méthodes de synthèse, telles que la méthode classique et le mélange mécanique des oxydes a été mis en évidence.

Le travail se focalise sur le développement de matériaux catalytiques peu onéreux, actifs à basse température et stables dans le temps pour l'oxydation totale des composés organiques volatils (COV). Les catalyseurs utilisés dans ce travail sont à base de métaux de transition, qui ont déjà fait leurs preuves en oxydation des COV.

L'effet bénéfique des irradiations micro-ondes a été également montré pour tous les solides Co-Mg/Al-Fe vis-à-vis de l'oxydation catalytique du propène ainsi que du toluène. Tous les solides préparés en présence des irradiations micro-ondes présentent des activités catalytiques plus élevées que leurs homologues préparés par voie hydrotalcite conventionnelle. Cette amélioration pourrait être principalement corrélée aux surfaces spécifiques plus élevées ainsi que la meilleure réductibilité des oxydes. La meilleure activité pour les deux réactions d'oxydation du propène et du toluène est obtenue pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$.

Fabrice Diehl [63], a utilisé le Pt supporté sur l'alumine, comme catalyseur dans l'oxydation catalytique totale d'une série des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement Diesel (cyclohexane, cyclohexyle, benzène). Les résultats montrent que

l'état physique de l'hydrocarbure dans son domaine de conversion et sa nature chimique jouent un rôle prépondérant sur son oxydabilité en condition proche de la catalyse d'oxydation Diesel. Un classement de réactivité par famille d'hydrocarbures a été établi. L'influence des propriétés de la phase active Pt a également été abordée et a permis de prouver que le facteur le plus prépondérant est la taille de particule du platine. Une des raisons invoquées est que l'activation de l'oxygène par le platine serait très favorisée sur les grosses particules.

Enfin une dernière partie de ce travail a permis de valider la température T_{50} (light-off) comme un élément fiable de comparaison des hydrocarbures entre eux. Une tentative de corrélation entre cette température et la structure chimique fine des alcanes a été avancée.

Mme Bouzar .N [64] a Optimisé des paramètres d'oxydation catalytique de cyclohexène par les polyoxométalates à l'aide de la méthodologie de surface de réponse. Dans ce travail, une méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan composite centré en tant qu'outil chimiométrique d'optimisation de la réaction d'oxydation du cyclohexène par les catalyseurs PVW/H-mont et PVW-inter en utilisant H_2O_2 comme oxydant. La méthode d'optimisation numérique dans CCD a été utilisée pour définir les conditions optimales de notre réaction.

En conséquence, les conditions optimales de fonctionnement ont été estimées à 85,4 mg pour la masse de catalyseur, 72 °C pour la température, 10.2 h pour le temps, 2/1 (oxydant/cyclohexène) pour le rapport molaire et le catalyseur imprégné (20% PVW/H-mont) pour la méthode de préparation. En outre, le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation a montré le meilleur choix pour la réaction (si nous prenons en compte la conversion et la sélectivité ensemble) par rapport au catalyseur préparé par la méthode d'intercalation.

Rahmoune.A et al. [65] ont étudié l'oxydation catalytique du toluène à base de métaux nobles (Pd) ou d'oxydes métalliques (Cr et Co) supportés sur charbon actif. L'étude de l'oxydation du toluène sur charbon actif a donné des résultats relativement comparables à ceux obtenus avec le même charbon en oxydation de phénol. Le procédé d'oxydation catalytique permet l'élimination totale du Toluène en CO_2 et H_2O . Elles ont

conclu que le chrome présente une activité catalytique meilleure que le cobalt et le palladium ($\text{Cr/c} > \text{Co/c} > \text{Pd/c}$).

L'oxydation partielle catalytique du propane pour la production d'hydrogène a été testée **Céline Hognon** [66]. Elle a fait l'étude cinétique expérimentale de cette réaction ainsi que la validation d'un mécanisme hétéro-homogène détaillé pour l'oxydation partielle catalytique du propane. La température nécessaire à cette réaction est relativement élevée. L'utilisation d'un catalyseur permettra de diminuer l'énergie d'activation globale et ainsi pourra améliorer la sélectivité de l'hydrogène. Après l'étude de plusieurs catalyseurs, leur choix final c'est porté sur l'oxyde de cérium. Ce dernier est stable et efficace pour l'oxydation partielle catalytique du propane. L'oxyde de cérium a un effet positif sur la production de CO_2 . Il semblerait donc que le monoxyde de carbone s'oxyde à la surface du catalyseur pour former du dioxyde de carbone.

Le catalyseur a un effet positif sur la fraction molaire en hydrogène. Les conditions optimales pour la production d'hydrogène sont une température élevée, un long temps de passage et un long temps de contact. Cependant, on peut observer une sélectivité en hydrogène assez élevée à 400°C . L'oxydation partielle du propane en présence d'oxyde de cérium permet de produire un gaz de synthèse avec une sélectivité en hydrogène relativement élevée et une sélectivité en monoxyde de gaz relativement ?????

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que:

L'oxydation de l'isopropanol montre également une grande activité de la zéolithe NaX par rapport à un catalyseur conventionnel tel que l'alumine ou par rapport à MgO. Parallèlement, l'oxyde de cérium (CeO₂) montre une plus grande activité que la zéolithe seule (NaX). Par ailleurs, l'ajout de platine aux catalyseurs zéolithiques montre, dans le cas notamment du catalyseur 0,5PtHFAU(5), une plus grande activité que CeO₂ (la plus grande activité parmi les catalyseurs testés) pour la destruction totale de l'isopropanol. Ainsi, l'ordre d'activité peut s'écrire comme suit : PtNaX>PtHFAU(5) >0,5PtHFAU(5)>0,5PtNaX>NaX>NaY>HFAU(5)> CeO₂/0,5PtHFAU(5)> Al₂O₃/MgO>NaX/ CeO₂(1/5)..

Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur à base de cuivre est potentiellement plus actif en oxydation du phénol.

Divers paramètres ont fait l'objet d'une optimisation car ils ont une influence sur la réaction comme, par exemple, la masse du catalyseur, le volume de l'oxydant, la température de la réaction de dégradation et le pH initial de la solution.

Le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation a montré le meilleur choix pour la réaction d'oxydation totale de propène (si nous prenons en compte la conversion et la sélectivité ensemble) par rapport au catalyseur préparé par la méthode d'intercalation.

L'influence des propriétés de la phase active Pt dans l'oxydation des COV (cyclohexane, cyclohexyle et benzène) a également été abordée et a permis de prouver que le facteur le plus prépondérant est la taille de particule du platine.

De nombreux catalyseurs hétérogènes ont été développés pour l'oxydation du cyclohexane, principalement à base de métaux de transition, mais également à base de métaux nobles (platine, palladium, etc). En effet, un catalyseur Cu-Pd SNCs/TiO₂ montre un meilleur résultat au cours d'oxydation du cyclohexane mais avec un long temps. Par contre l'utilisation de système colloïdal pour l'oxydation du cyclohexane avec l'hydroperoxyde de tert-butyle comme oxydant à température ambiante se traduit par un taux de conversion du cyclohexane de 64 % dans 4 h.

L'effet bénéfique des irradiations micro-ondes a été également montré pour tous les solides Co-Mg/Al-Fe vis-à-vis de l'oxydation catalytique du propène ainsi que du toluène. La meilleure activité pour les deux réactions d'oxydation du propène et du toluène est obtenue pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$. dans le cas des catalyseurs supportés sur charbon actif. On remarque que le chrome présente une activité catalytique meilleure que le cobalt et le que palladium ($\text{Cr/c} > \text{Co/c} > \text{Pd/c}$).

Le catalyseur a un effet positif sur la fraction molaire en hydrogène. Les conditions optimales pour la production d'hydrogène sont une température élevée, un long temps de passage et un long temps de contact. Le meilleur résultat dans l'oxydation du propane a obtenu en présence d'oxyde de cérium (CeO_2).

L'utilisation d'un catalyseur peut augmenter la vitesse de réaction en diminuant l'énergie d'activation globale et peut améliorer la sélectivité de certains produits. Par ailleurs la réaction peut être mise en œuvre à plus basse température. D'autre part, l'utilisation d'un catalyseur supporté comporte plusieurs avantages, mais son avantage majeur réside dans la faible quantité de métal nécessaire afin d'obtenir un catalyseur actif. Différents matériaux solides peuvent être utilisés comme supports de métaux afin d'améliorer leurs performances catalytiques (silice, tamis moléculaires, zéolithes, etc.).

Les catalyseurs hétérogènes sont actifs dans des conditions plus dures comparées à celles utilisées pour les complexes homogènes mais permettent d'envisager leur réutilisation sur plusieurs cycles.

Plus la taille des pores est grande, meilleure est l'association du métal avec le support, menant par conséquent à une conversion catalytique supérieure comparée aux composites métalliques de taille réduite.

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

COV : Composés Organiques Volatils.

OCVH : Oxydation Catalytique en Voie Humide (l'oxydation catalytique en phase liquide).

FTIR : Fourier Transform Inford (l'infrarouge a transformée de fourier.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

CC : composites carbonés.

t-BHP : l'hydroperoxyde de tert-butyle

Epoxyde-C6: époxyde du cyclohexène

C6-diol : trans-1,2-cyclohexanediol.

T₅₀: la température de "light-off" définie comme étant la température à laquelle il y a 50% de conversion de propène.

FAU:La zéolithe Faujasite

NaX: $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}$

NaY : $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$

HFAU(5): $\text{H}_{32}\text{Al}_{32}\text{Si}_{160}\text{O}_{384}$

- [1]: Cynthia Abou Serhal, Oxydation totale des composés organiques volatils(COV) sur des catalyseurs a base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite : Effets des micro-ondes sur la méthode de synthèse Université libanaise(4/12/2018) 17.
- [2] :Huu Thien PHAM :Contribution a l'étude de la dépollution de l'air charge en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge a barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs Université d'Orléans (29/09/2014)11.
- [3]: K. BOUAZIZ □ Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique □ thèse de doctorat □ Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) □ (09/09/2014).
- [4] :Guy SMEETS ; «Réduire les émanations de COV dans l'atmosphère» (2002).
- [5]: LeCloirec P. ; «COV (composés organiques volatils) » (2004).
- [6]: Cornille A., «Pollution chimique de la troposphère: mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils». Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille. (1992)
- [7]: N. Fernandes □ Contribution à l'étude de l'adsorption sur charbon actif d'un mélange gazeux de composés organiques volatils (COV) □ these de doctorat □ 2005.
- [8] : A.Chollet □ Etude expérimentale et théorique de la fragmentation de composés organiques volatils pour des applications environnementales □ thèse de doctorat □ Université Paris -sud □ (20/03/2015.)9.
- [9]: ADEME, La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie, (1998), Guides et Cahiers Techniques.
- [10]: Das M., Bhargava S. K., Kumar A., Khan A., Bharti R. S., Pangtey B. S., Rao G. S. and Pandya K. P., An investigation of environmental impact on health at retrieval petrol pumps (1991), Ann. Occup. Hyg, 35, (3), 347-352.
- [11]: Hill G. A., M. E. Tomusiak, B. Quail and K. M. Van Cleave, Bioreactor Design effects on biodegradation capabilities of VOCS in wastewater, (1991) 147-153.
- [12]: M.Redolfi □ étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques a pression atmosphérique: application a la problématique du démarrage a froid □ these de doctorat □ Université Paris XIII □ (03/12/2007)7.

- [13]: Humeau P., J. N. Baleo, F. Raynaud and P. Le Cloirec, (1999), Traitement de l'air: Désodorisation d'effluents gazeux par biolavage, Info chimie magazine 411, 125 - 127.
- [14]: Hansen N. and K. Rindel, Bioscrubbing, an effective and economic solution to odour control at wastewater treatment plants, Water science and technology (2000) 155-164.
- [15]: Chadha N. and Parmele C. S., Minimize emissions of air toxics via process changes, (1993), Chem. Eng. Prog., 89, (1), 37-42
- [16]: Wright K Gas attack! Chemical Engineering (1995) 591.
- [17]: R. Beauchet □ Oxydation catalytique de divers composés organiques volatils (COV) à l'aide de catalyseurs zeolithiques □ these de doctorat □ l'université de poitiers □ (10/12/2008).
- [18]: Oliveira T. A. C. and A. G. Livingston, Bioscrubbing of waste gas-substrate absorber to avoid instability induced by inhibition kinetics, Biotechnology and Bioengineering, (2003) 552-563
- [19]: Okeke O., Critical assessment of conventional and emerging VOC abatement technologies, dans: Proceeding Conference VOC's in the Environment, London, (1995) 3 -10.
- [20]: Patrice Vasseur 2007AC2PE: Traitement des rejets où en est est-on ? Nouvelles techniques et amélioration, pvr.vasseur@wanadoo.fr
- [21]: Nishimura S. and M. Yoda, Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, Water Science and Technology (1997) , 349-356.
- [22]: Cotte F., Absorption en colonne garnie et en tour à atomisation. Application au traitement de Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (1996).
- [23]: Heymes F., Traitement d'air chargé en COV hydrophobes par un procédé hybride: absorption - pervaporation. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2004).
- [24]: Fouhy K., Cleaning waste gas, naturally, Chemical Engineering (1992), 41-46.
- [25]: Edwards F. G. and Nirmalakhandan N., Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: an overview, Water Science and Technology, (1996) 565- 571.
- [26]: Dang Van. J., Traitement et récupération de composés organiques volatils (COV) faiblement concentrés, contenus dans un effluent gazeux, Thèse de doctorat, (1997).

- [27]: Herman S., J. Hermia and S. Vigneron, Chapitre 15: La séparation des COV sur membranes, dans: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, t. d. Lavoisier, (1998)491-494; 529
- [28]: Z.abdelouahab-reddam□R.ElMail□F□Coloma□and A.Sepulveda-escribano□"Effect of the metal precursor on the properties of Pt/CeO₂/C catalyzts for the total oxidation of ethanol"□catal.Today□vol.249□ (2015) 109-116.
- [29]:Vigneron S., E. Caverne and O. Schwebel, Chapitre 11: Oxydation thermique et catalytique,dans: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, t. d.Lavoisier, (1998), 306
- [30]:Yamasaki S., S. Matsunagas and K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, Water Research, (2001) 35, 1022-1028.
- [31]: Kogelschatz U., B. Eliasson and M. Hirth, Ozone generation from oxygen and air: Discharge physics and reaction mechanism, Ozone Science and Engineering, (1988)10, 367-378.
- [32]: O.debono□oxydation photocatalytique de composes organiques volatils et suivi de leurs intermediaires reactionnels: etude en reacteurs statique et dynamique a des concentrations typiques de l'air interieur. these de doctorat□ Ecole des Mines de Natures □ (15/06/2012).
- [33]: U.Roland□F.Hulzer□F.D.Koplinke□Call.Today□(2002)73□315-323.
- [34]: ALSYS□ Dossier COV - Destruction par oxydation thermique ou catalytique□
Supports de conférences biogaz et méthanisation□09/03/2001.
- [35]: Heimbuch, J.A., Wilhelmi, A.R. Wet air oxidation - a treatment means for aqueous hazardous waste streams (1985), J. Hazard. Mater. 12, 187-200.
- [36]: Copyright © 1998-2020 Lenntech B.V. All rights reserved□
<https://www.lenntech.fr/oxydation-air-humide.htm#ixzz6D0C9X1F1>
- [37]: J.Carpentier,J-F Lamoner,S.siffert.E.A.Zhiliskaya.A.Aboukais,Appl.catal.A 234(2002)91-101.
- [38]: H,J,Tidahy;S.siffert,F.Warwalski,J-FLamonier;A.Aboukais catal today 119(2007)317.
- [39]: T.Ataloglou, B : Environ57(2005)299.

- [40] : Association québécoise des utilisateurs de l'ordinateur au primaire-secondaire, « Facteurs qui influencent la vitesse d'une réaction », Association québécoise des utilisateurs de l'ordinateur au primaire-secondaire, 2005 (consulté le 31 mars 2009).
- [41] : Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L., Bouchy M. (1991), Thermodynamique et cinétique chimiques, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », p. 354-356.
- [42] : R. Barbe, J.-F. Le Maréchal (2007), La chimie expérimentale, t. 2, Dunod, Sciences sup, p. 39.
- [43] : cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=696
- [44] : Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption, Taylor&Francis Group
- [45] : Atwater, J.E., Akse, J.R., Mckinnis, J.A., Thompson, J.O. (1997). Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol, Chemosphere, 34, 203-212.
- [46] Céline HOGNON □ Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane □ these de doctorat □ l'universite de Lorraine □ (15/10/2012)
- [47] : J.G. Guo, Z. Li, H.X. Xi, C. He and B.G. Wang, J. Chem. Eng. Of Chinese Universities, 19 (2005).
- [48] : C. Pagis, A.R. Morgado Prates, D. Farrusseng, N. Bats, A. Tuel, Hollow Zeolite Structures: An Overview of Synthesis Methods, Chem. Mater. 28 (2016)
- [49] : C. Pagis, C. Bouchy, M. Dodin, R. Martinez Franco, D. Farrusseng, A. Tuel, Oil Gas Sci. Technol. - (publication soumise)
- [50] : A.R. Morgado Prates, C. Pagis, F.C. Meunier, L. Burel, T. Epicier, L. Roiban, S. Koneti, N. Bats, D. Farrusseng, A. Tuel, Hollow Beta Zeolite Single Crystals for the Design of Selective Catalysts, Cryst. Growth Des. 18 (2018)
- [51] : C. Pagis, F. Meunier, Y. Schuurman, A. Tuel, M. Dodin, R. Martinez Franco, D. Farrusseng, ChemCatChem 10 (2018) - (sous presse)
- [52] : R. J. Davis, J. Catal., 216 (2003) 396-405
- [53] : D. Barthomeuf, Microporous and Mesoporous Materials, 66 (2003) 1-14
- [54] : J. Xu, B. L. Mojet and L. Lefferts, Microporous and Mesoporous Materials, 91 (2006) 187-195

- [55]: R. López-Fonseca, J. I.Gutiérrez, J. L. Ayastui, M. A. Gutiérrez-ortiz and J. R. González velasco, *Appl. Catal.*, 45 (2003) 13-21
- [56]: J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão and J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, 51 (2004) 129-133
- [57]: B.L. Mojet, J.T. Miller, D.E. Ramaker and Koningsberger, *J. Catal.*, 186 (1999) 373-386
- [58]: P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux and M. Guisnet, *C.R. Acad. Sci., Serie IIc, Chemistry* 4 (2001) 41
- [59]: Hammouyaich.D, Radji.G et Bouchami.A. Etude comparative de l'oxydation catalytique d'un polluant organique non biodégradable par deux matériaux HDL, mémoire de master, université d'Adrar, (mai 2017).
- [60]: Mira Skaf, Comparaison physico-chimique et des [sic] activités catalytiques dans les réactions d'oxydation entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation, thèse de doctorat, université du littoral cote d'opale, (16 Décembre 2013).
- [61]: Paul Spender, oxydation catalytique du méthane sur l'oxyde de cobalt, thèse de doctorat.
- [62]: Anastasia Lebedeva, Nanomatériaux à base de ruthénium et de manganèse pour l'oxydation catalytique d'hydrocarbures dans l'eau, thèse de doctorat, l'Université de Renne, (13 décembre 2017).
- [63]: Fabrice Diehl, oxydation catalytique totale des hydrocarbures lourds sur Pt/Al₂O₃, thèse de doctorat, institut français du pétrole, (Décembre 1998).
- [64]: M^{me} Bouzar. Nassima, Optimisation des paramètres d'oxydation catalytique de cyclohexène par les polyoxométalates à l'aide de la méthodologie de surface de réponse, mémoire de master, université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, (13 juin 2019).
- [65]: Rahmoune.A et Benbrahim.F, Oxydation catalytique totale des VOC en phase liquide sur catalyseur/charbon, Mémoire d'ingénieur d'état, université de Blida (2009).
- [66]: Céline Hognon, Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane, thèse de doctorat, université de lorraine, (29 Mar 2018).