

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté de Technologie**

**THESE DE DOCTORAT**

en Génie des procédés

**TITRE**

PREPARATION D'UN MATERIAU NANOSTRUCTURE DE SILICE  
ALUMINE FONCTIONNALISES PAR UN METAL NOBLE (Rh, Pd,...),  
APPLICATION EN OXYDATION EN PHASE LIQUIDE.

Présenté par

**Smain SABOUR**

**Devant le jury composé de :**

A. AOUABED	Professeur, U.Blida-1	Président
O. CHERIFI	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
A. SARI BELHADI	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
S. HANINI	Professeur, U. Médéa	Examineur
O. MOHAMMEDI	Professeur, U.Blida-1	Directrice de thèse
N. BOUCHENAFSA-SAIB	Professeur, U.Blida-1	co-Directrice de thèse

Blida, Mai 2019

## RESUME

### الملخص

تمت دراسة أكسدة البوتانول على محفزات المعادن النبيلة (Pt، Pd، Rh Au) مدعومة على مادة ذات بنية منظمة: CMI-1. دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المحفزات تم بواسطة التقنيات المختلفة : امتصاص النيتروجين، التحليل الكيميائي للعناصر (ICP) ، الأشعة السينية (XRD) و المجهر الإلكتروني (TEM). يمكن إنشاء تصنيف النشاط الحفزي للمعادن المختلفة وفقاً للترتيب:

Pt / CMI-1 > Pd / CMI-1 >> Rh / CMI-1 > Au / CMI-1. ويمكن تفسير ذلك من حيث الاختلاف في حجم الجسيمات ، المعروف جيداً بتأثيرها على النشاط التحفيزي.

تفاعل أكسدة بيوتانول على حفاز Pt / MIC-1 أعدت من الأملاح المحتوية على الكلور أو لا ، أثبتت أن تفاعل الأكسدة يكون حساس لطبيعة الملح المستعمل. إن استخدام  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  كدعامات بدلاً من CMI-1 ، يبين أن ترتيب نشاط 0.5% من وزن البلاتين بالنسبة للدعامات هو  $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CMI-1}$  ، والذي يبدو أنه مرتبط بالسطح النوعي للمحفز والتشتت البلاتيني على الدعامات.

الكلمات المفتاحية: سيليس ميزوبور CMI-1، البلاتينيوم، أكسدة البوتانول

### Résumé :

L'oxydation du n-butanol a été étudiée sur des catalyseurs de métaux nobles (Pt, Pd, Rh et Au) supportés sur un matériau mésoporeux hautement structuré : CMI-1. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques physicochimiques : adsorption d'azote, ICP, chimisorption d'hydrogène, diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique de transmission (MET). Un classement en activité catalytique des différents métaux peut être établi suivant l'ordre : Pt/CMI-1 > Pd/CMI-1 >> Rh/CMI-1 > Au/CMI-1. Cela peut s'expliquer en

termes de la différence de taille de particules, bien connue par son influence sur l'activité catalytique. La réaction d'oxydation du n-butanol sur le catalyseur Pt/CMI-1 préparé à partir de sels précurseurs (chlorés ou non chlorés), s'est avérée être sensible de la nature de ces derniers. L'utilisation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  en tant que supports au lieu de CMI-1, montre que l'ordre d'activité de 0,5% en poids de platine par rapport aux supports est de  $\text{CMI-1} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$ , ce qui semble être en relation avec la surface spécifique du catalyseur et la dispersion de platine sur les supports.

Mots clés : Silice mésoporeuse, CMI-1, platine, oxydation du n-butanol

### ABSTRACT

n-Butanol oxidation was studied using noble metals (Pt, Pd, Rh and Au) supported on a highly structured mesoporous material: CMI-1. The catalysts were characterized by several physico-chemical techniques,  $\text{N}_2$  sorption, ICP,  $\text{H}_2$  chemisorption, XRD and TEM. The Pt based catalyst was the most active material, followed by Pd/CMI-1, Rh/CMI-1 and Au/CMI-1. Difference in size of the particles was proposed as origin of these results, this parameter being well-known to strongly influence the catalytic activity. The comparison of two Pt/CMI-1 catalysts prepared from various precursor salts (with and without chlorine) showed that n-butanol oxidation was sensitive to the nature of the metallic salt. Finally the modifications induced by the nature of the support were studied by comparing Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{TiO}_2$  systems. Pt dispersion and specific surface area of the support seemed to be important parameters influencing the activity of the materials. In the studied conditions, Pt/CMI-1 was still the most active catalyst.

Keywords: Mesoporous silica, CMI-1, Platinum, Butanol Oxidation

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Site Actif au Matériau Catalytique (SAMCat) de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) France.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Sébastien ROYER**, et Madame **Catherine ESPECEL**, pour m'avoir accueilli dans leur équipe durant mes stages scientifiques.

Ma gratitude va tout particulièrement à ma directrice de thèse Madame **Ourida MOHAMMEDI**, Professeur à l'Université de Blida-1 pour toute la confiance qu'elle m'a accordée dès le début de mes travaux, pour sa patience, sa constante disponibilité, ses orientations, ses conseils avisés, son soutien moral et ses grandes qualités humaines. Je n'aurais pas pu rêver de mieux...

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma co-directrice de thèse Madame **Naima BOUCHENAFSA- SAIB**, Professeur à l'Université de Blida-1 pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son soutien scientifique, ses remarques fructueuses ainsi que sa sympathie et sa bonne humeur.

Je suis très honoré que Monsieur **A. AOUABED**, Professeur à l'Université de Blida-1 ait accepté de présider le jury de cette thèse. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier Madame **O. CHERIFI**, Professeur à l'U.S.T.H.B qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie également Madame **A. SARI BELHADI**, Professeur à l'U.S.T.H.B de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon Jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **S. HANINI**, Professeur à l'université de Médéa de m'avoir honoré en faisant partie de mon Jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes amis : Mourad, Lakhdar, Belkacem, Abedallah et Rédha pour leur soutien moral, leur sympathie et leur bonne humeur.

Je garde une pensée spéciale et profonde à Monsieur **Mourad BIDAOU**I pour ses précieuses aides durant mon premier séjour en France. C'est grâce à lui que j'ai pu achever une grande partie de ma thèse.

Je n'aurais pu achever ces remerciements sans exprimer toute ma gratitude et mes sincères sentiments à ma famille : ma mère, mes frères, mes sœurs, ma femme et ma petite jolie fille : Raounak. Je les remercie infiniment pour leur soutien indispensable durant ces années d'étude.

## TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	18
CHAPITRE 1 : PARTIE BIBLLIOGRAPHIQUE.....	21
I.1. COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COVs).....	21
I.1.1. Définitions .....	21
I.1.2. Sources d'émission.....	23
I.1.3. Principaux effets des émissions des COV.....	24
I.1.3.1. Effets directs.....	25
I.1.3.2. Effets indirects.....	26
I.1.4. Techniques de traitements de COV.....	29
I.1.4.1. Critères de choix d'une technique de traitement.....	30
I.1.4.2. Techniques récupératives.....	31
➤ Condensation	
➤ Absorption	
➤ Adsorption	
➤ Procédés membranaires	
I.1.4.3. Méthodes destructives.....	33
➤ Oxydation thermique des COV	
➤ Oxydation catalytique des COV	

I.2. Catalyseurs d'oxydation .....	37
I.2.1. Les oxyde de métaux.....	37
I.2.2. Les métaux nobles.....	41
I.2.3. Désactivation des catalyseurs .....	44
I.2.4. Effet de paramètres influençant l'oxydation des COV.....	46
I.2.4.1. Effet de la nature du COV .....	46
I.2.4.2. Effet du mélange .....	47
I.2.4.3. Effet de l'eau .....	49
I.2.4.4. Effet du support.....	50
I.3. Les supports catalytiques poreux.....	51
I.3.1. Généralités sur les solides mésoporeux organisés .....	52
I.3.2. Préparation de matériaux mésoporeux organisés .....	54
I.3.3. Ajustement de la taille des pores et de l'épaisseur des parois .....	56
CHAPITRE II : TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSES.....	58
II.1. Introduction.....	58
II.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	58
II.2.1. Principe.....	59
II.2.2. Conditions d'analyses.....	59
II.3. Mesure de la surface spécifique.....	61
II.3.1. Principe .....	61
II.3.2. Conditions d'analyse.....	63
II.4. Analyse élémentaire des teneurs métalliques par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES) .....	64
II.4.1. Principe .....	65

II.4.2. Conditions d'analyse.....	65
II.5. Microscopie électronique en transmission (MET).....	66
II.5.1. Principe.....	67
II.5.2. Conditions d'analyses.....	67
II.6. Mesure de la dispersion métallique par chimisorption d'hydrogène.....	69
II.6.1. Conditions d'analyses.....	69
II.6.2. Détermination de l'accessibilité du métal .....	70
II.6.3. Calcul de la taille moyenne des particules métalliques .....	71
II.7- Isomérisation du 3,3-diméthyl-1-butène (33DMB1) .....	72
II.7.1- Principe .....	72
II.7.2. Conditions d'analyses.....	72
II.7.3- Exploitation des résultats .....	73
II.8. Test d'oxydation des composés organiques volatils (COVs).....	74
II.8.1. Description du montage réactionnel.....	75
II.8.2. Fonctionnement du montage d'oxydation.....	76
II.8.3. Mise en route d'une réaction d'oxydation.....	78
II.8.4. Analyse des produits.....	79
II.8.5. Exploitation des résultats .....	79
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE.....	82
III.1. Introduction.....	82
III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux simples (SBA-15, CMI-1 et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	84
III.2.1 synthèse de silice mésoporeuse de type SBA-15.....	84
➤ Mode opératoire	

III.2.2. synthèse de silice mésoporeuse de type CMI-1.....	85
➤ Mode opératoire	
III.2.3. Synthèse de l'alumine mésoporeuse Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
➤ Mode opératoire	
III.2.4. Caractérisation des matériaux mésoporeux (SBA-15, CMI-1 et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )....	87
III.2.4.1 Diffraction des rayons X.....	88
III.2.4.2. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).....	91
III.2.4.3. Microscopie électronique à transmission.....	96
III.3. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses contenant du fer.....	97
III.3.1. Synthèse directe de silice mésoporeuse de type Fe- SBA-15.....	98
III.3.2 Caractérisation des solides Fe-SBA-15.....	99
III.3.2.1. Analyse élémentaire.....	100
III.3.2.2. Diffraction des rayons X.....	102
III.3.2.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).....	105
III.3.2.4. Analyse par UV-Visible.....	107
III.3.2.5. Microscopie Électronique à transmission (MET).....	108
III.4. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base des métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux.....	111
III.4.1. Introduction.....	111
III.4.2. Préparation des catalyseurs : Métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux CMI-1 : M/CMI-1 (M= Pd, Pt, Rh et Au).....	113
III.4.3. Caractérisation des catalyseurs à base des métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux CMI-1.....	114
III.4.3.1. Analyse élémentaire.....	114
III.4.3.2. Diffraction des rayons X .....	115

III.4.3.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).....	117
III.4.3.4. Microscopie électronique à transmission .....	119
III.4.3.5. Détermination de l'accessibilité métallique.....	121
III.5. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'acétylacétate de platine Pt(acac) supporté sur matériaux mésoporeux Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> ).....	121
III.5.1. Préparation de Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> ).....	122
III.5.2. Caractérisation des Catalyseurs à base d'acétylacétate de platine Pt(acac) supporté sur matériaux mésoporeux Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> ).....	122
III.5.2.1. Analyse élémentaire.....	122
III.5.2.2. Diffraction des rayons X.....	123
III.5.2.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).....	124
III.5.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	125
III.5.2.5. Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP).....	126
III.5.2.6. Détermination de l'acidité de Brønsted par réaction modèle d'isomérisation.....	128
 CHAPITRE IV : Tests catalytiques .....	 130
IV.1. Oxydation d'une molécule modèle de COV (n-butanol).....	130
IV.2. Oxydation catalytique du n-butanol.....	132
IV.2.1. Réaction sans catalyseur (Test à blanc).....	133
IV.2.2. Oxydation du n-butanol sur les solides mésoporeux préparés (CMI-1, SBA-15 et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	137
IV.2.3. Oxydation catalytique du n-butanol sur des catalyseurs : Métaux nobles supportés (M/support).....	142

IV.2.3.1. Oxydation du n-butanol sur Pd/CMI-1.....	142
IV.2.3.2. Effet de la teneur en palladium.....	142
IV.2.3.3. Effet de l'eau.....	147
IV.2.3.4. Effet de la nature du métal.....	149
IV.2.3.5. .Etude de la performance catalytique du catalyseur bimétallique (Fe et Au) supportés sur SBA-15.....	155
IV.2.3.6. Effet de la nature du sel précurseur.....	157
IV.2.3.7. Effet du support.....	161
Conclusion .....	165
Références bibliographiques.....	168

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Sources d'émissions de COV

Figure 1.2: représentation du cycle de Chapman

Figure 1.3: cycle de Chapman perturbé par l'action des COV

Figure 1.4 : Techniques secondaires de traitement des COV

Figure 1.5: schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé

Figure 2.1 : Diffractomètre PANalytical « Empyrean » utilisé pour les analyses DRX des matériaux préparés

Figure 2.2 : Appareil Micromeritics TriStar 3000 utilisé pour la détermination de la surface BET

Figure 2.3 : Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Figure 2.4 : Microscope électronique à transmission JEOL 2100 UHR utilisé pour réaliser les clichés des matériaux étudiés

Figure 2.5 : Montage utilisé pour la détermination de l'accessibilité métallique par chimisorption de H<sub>2</sub>

Figure : 2.6 : Mécanisme d'isomérisation du 3,3-diméthylbutène

Figure 2.7 : Schéma du montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques en oxydation de COV

Figure 2.8 : Courbe de tension de vapeur de l'eau

Figure 2.9 : Débits des gaz dans chaque ligne du montage réactionnel: cas de l'oxydation du butanol

Figure 3.1 : schéma représentatif du protocole de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés

Figure 3.2 : diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CMI-1

Figure 3.3 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote et distributions de tailles de pores pour les matériaux mésoporeux préparés : CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure 3.4: Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées

Figure 3.5 : Cliché de microscopie électronique à transmission des matériaux mésoporeux de type CMI-1 et SBA-15.

Figure 3.6 : Diffractogramme de rayon X aux petits angles des supports Fe-SBA-15 calcinés à 500°C.

Figure 3.7 : Diffractogramme de rayon X aux larges angles des solides Fe-SBA-15 calcinés à 500°C.

Figure 3.8: isothermes d'adsorption-désorption d'azote de différents catalyseurs préparés.

Figure 3.9: UV-Vis des solides de type Fe-SBA-15 (2 calciné, 6 calciné et 3 calciné)

Figure 3.10 : Cliché de microscopie électronique à transmission du matériau mésoporeux Fe-SBA-15 (2 calciné) et analyse EDX correspondante

Figure 3.11 : Cliché de microscopie électronique à transmission du matériau mésoporeux Fe-SBA-15 (2 calciné) et analyse EDX correspondante (vue générale sur les canaux du solide)

Figure 3.12 : Diffractogramme de rayon X des catalyseurs de type métaux nobles/supports mésoporeux. A : Pt/CMI-1 (bas angles), B : Pt/CMI-1 (larges angles). C : Au/CMI-1 (larges angles).

Figure 3.13 : isotherme adsorption-désorption d'azote du catalyseur 0.5%Pt/CMI-1.

Figure 3.14 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 0.5%Pt/CMI-1, 0.5%Pd/CMI-1 et 0.5%Rh/CMI-1

Figure 3.15 : Clichés de microscopie électronique à transmission des catalyseurs A : 0.5%Pt/CMI-1, B : 0.5%Rh/CMI-1, C : 0.5%Pd/CMI-1

Figure 3.16 : Diffractogramme de rayon X aux larges angles des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

Figure 3.17 : Cliché de microscopie électronique à transmission du catalyseur 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figure 3.18 : Courbes RTP des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

Figure 4.1 : Oxydation du n-butanol en réacteur vide (sans catalyseur) :

A : Conversion de n-butanol et rendement des produits formés, B : bilan carbone

Figure 4.2: Evolution du taux de destruction du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température en présence des supports CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figure 4.3 : Mécanisme de formation du butanal sur alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'oxygène.

Figure 4.4 : Quantités mesurées(%) en sortie du réacteur lors de l'oxydation du n-butanol sur les solides mésoporeux (CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) A : conversion de n-butanol, B : conversion en butanal

Figure 4.5 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température, en présence du catalyseur Pd/CMI-1 : Effet de la teneur en palladium

Figure 4.6 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence du catalyseur Pd/CMI-1 : Effet de la teneur en palladium.

Figure 4.7 : Mécanismes proposés pour la dégradation catalytique du n-butanol

(A : Mécanisme linéaire, B : Mécanisme parallèle)

Figure 4.8 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : rendement en CO<sub>2</sub> formé), en présence du catalyseur 0.5%Pd/CMI-1 : Effet de l'eau

Figure 4.9 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de quelques métaux nobles (Pt, Pd, Rh et Au) supportés sur CMI-1

Figure 4.10 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence des catalyseurs Pd/CMI-1 et Pt/CMI-1 : Effet de la nature du métal

Figure 4.11 : Schéma représentatif de l'oxydation du n-butanol en présence d'un catalyseur : métal noble supporté

Figure 4.12 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de catalyseurs monométalliques (Au/CMI-1, Fe-SBA-15) et bimétallique Au-Fe/SBA-15

Figure 4.13 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température : Effet de la nature du sel précurseur du platine

Figure 4.14 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence du catalyseur Pt/CMI-1 : Effet de la nature du sel précurseur du platine.

Figure 4.15 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température : Effet de la nature du support

Tableau 1.1 : Sous-produits susceptibles de se former lors d'une oxydation d'oxydation, en fonction du type de COV (hétéro-hydrocarbure)

Tableau 3.1 : Paramètres structuraux  $d_{(100)}$  et  $a_0$  déterminés par DRX pour les solides CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau 3.2 : Propriétés texturales pour les solides mésoporeux préparés

Tableau 3.3 : pH du polymère de fer au cours du temps de vieillissement

Tableau 3.4 : pH de différentes espèces au cours de la préparation de Fe-SBA-15

Tableau 3.5 : analyse élémentaire du solide Fe-SBA-15

Tableau 3.6: Analyse élémentaire des solides Fe-SBA-15 après l'ajustement de pH.

Tableau 3.7 : caractéristique texturales des solides Fe-SBA-15

Tableau 3.8 : Caractéristiques physiques des sels précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs M/CMI-1

Tableau 3.9 : Analyse élémentaire des catalyseurs 0.5% M/CMI-1 (M= Pd, Pt, Rh et Au)

Tableau 3.10 : caractéristique structurales des catalyseurs M/CMI-1 (M= Pt, Pd, Rh et Au).

Tableau 3.11 : Analyse élémentaire des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>)

Tableau 3.11 : Propriétés texturales des catalyseurs Pt(acac)/CMI, Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

Tableau 3.13 : Activité des supports et des catalyseurs en isomérisation du 33DMB1

Tableau 4.1: Températures mesurées pour 50% de conversion du n-butanol (T<sub>50</sub>) en CO<sub>2</sub> en présence des solides CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tableau 4.2: Températures mesurées pour 50% de conversion du n-butanol (T<sub>50</sub>) en présence du catalyseur Pd/CMI-1 (différente teneur)

Tableau 4.3: Températures (T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub>) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de différents catalyseurs (Pd/CMI-1, Pt/CMI-1, Rh/CMI-1 et Au/CMI-1)

Tableau 4.4: Températures (T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub>) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de catalyseurs monométalliques (Au/CMI-1, Fe-SBA-15) et bimétallique Au/Fe-SBA-15

Tableau 4.5: Températures (T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub>) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de catalyseurs (Pt/CMI-1 et Pt(acac)/CMI-1)

Tableau 4.6: Températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de différents supports (CMI-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et Fe-SBA-15) imprégnés par un sel précurseur non chloré Pt(acac)

## INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est définie comme la perturbation de la composition de l'air par la présence de composés chimiques, sous la forme de gaz ou de particules (polluants). Parmi les participants majeurs à cette perturbation, on trouve les Composés Organiques Volatils (COVs). Bien que ces polluants peuvent être provenus de source naturelle (émissions par la végétation, volcan, déjections animales.....), mais ils proviennent surtout des activités humaines (transports, agriculture, activités industrielles.....), où leur concentration ne cesse de s'accroître.

Les conclusions des études menées sur ces polluants révèlent leurs effets toxiques et néfastes sur la santé humaine et l'environnement (effet de serre, formation d'ozone, réchauffement climatique.....).

Conscients aux problèmes liés aux émissions de COV dans l'atmosphère, les scientifiques ont concentré leurs efforts pour développer de nouvelles techniques de traitement permettant de réduire ou de limiter les émissions de COV, afin de réduire leur menace sur la santé humaine et stopper la dégradation de l'environnement.

Deux procédés de traitement des émissions atmosphériques contenant des COV sont actuellement utilisés. Il s'agit des procédés récupératifs (la condensation, l'absorption, l'adsorption et la séparation par membrane) et les procédés destructifs (élimination biologique, oxydation thermique et oxydation catalytique).

L'oxydation catalytique est une technique très bien placée dans le marché des procédés de traitement des COV. L'importance donnée à cette technique par rapport à l'oxydation thermique réside dans le faible coût de l'opération. En effet, La

présence d'un catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation et donc de travailler à des températures beaucoup plus faibles que dans le cas de l'oxydation thermique. Cela a pour conséquence de limiter la formation de NO<sub>x</sub> (polluants photochimiques).

Les catalyseurs utilisés pour l'oxydation des COVs sont généralement constitués d'une phase active (métaux de transition et/ou métaux nobles) déposée sur un support. En raison de leur fort pouvoir oxydant, leur forte activité et leur forte résistance à la désactivation, les catalyseurs à base de métal noble, sont les plus préférés pour l'élimination des COVs et cela malgré leur prix très élevé. Les performances catalytiques de ces catalyseurs dépendent fortement de divers paramètres tels que : la méthode de préparation, le type du métal précurseur, la teneur en métal, la taille des particules, et la présence ou non d'eau dans le milieu réactionnel.

Le choix du support sur lequel le métal noble est déposé, trouve un intérêt constant dans la synthèse des catalyseurs. En effet, un support possédant une surface spécifique élevée, une distribution homogène de taille de pores (pour assurer une bonne dispersion de la phase active), une très bonne stabilité thermique, une bonne résistivité à l'empoisonnement permettait également d'améliorer la performance catalytique du catalyseur. D'où l'intérêt d'utiliser des supports possédant une structure poreuse développée.

Les travaux de cette thèse consistent dans un premier temps à préparer des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux nobles (Pt, Pd, Au et Rh) déposées sur des supports type oxydes métalliques et/ou oxydes mixtes (CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-SBA-15) présentant une structure hautement organisée, une répartition régulière de pores, et une surface spécifique importante. Les performances catalytiques de ces solides sont examinées dans la réaction d'oxydation d'un modèle type de COV (n-butanol). Le choix du n-butanol se justifie par ses multitudes utilisations dans le champ industriel : biocarburant, agent d'extraction, décapant à peinture et bon solvant des graisses.

Ce travail est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une synthèse bibliographique sur les composés organiques volatils et les matériaux mésoporeux organisés. Les diverses techniques expérimentales

utilisées pour la caractérisation des supports synthétisés, ainsi que les principaux calculs permettant d'exploiter les données expérimentales seront détaillés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des supports mésoporeux (CMI-1, SBA-15, Fe-SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et des catalyseurs de type (métal noble/support). Le dernier chapitre concerne les applications catalytiques : Les catalyseurs préparés seront testés dans l'oxydation du n-butanol. L'influence de différents paramètres (effet de l'eau, nature du métal, teneur en métal, nature du sel précurseur) sur la performance catalytique sera étudiée.

# CHAPITRE I

## PARTIE BIBLIOGRAPHIE

### **I.1. LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COVs)**

#### **I.1.1. Définitions**

Les composés organiques volatils (COV) sont définis généralement comme toutes substances chimiques composées de carbone et d'hydrogène (à l'exclusion du méthane et les oxydes du carbone), l'hydrogène de ces hydrocarbures étant parfois substitué par d'autres atomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène, le phosphore ou encore des halogènes (chlore, fluor,...). Dans les conditions standards de température et de pression (20°C et 10<sup>5</sup> Pa), les composés organiques volatils se trouvent à l'état de gaz ou de liquide (liquides très volatiles à cause de leurs pressions de vapeur assez importantes) [1].

Le méthane et les oxydes de carbone sont présents naturellement dans l'atmosphère, ils sont considérés comme composés ne participant pas à la pollution photochimique (la création de l'ozone photochimique), des raisons pour lesquelles ces composés ne sont pas considérés comme des COV. En effet, le terme COV est utilisé pour tous les hydrocarbures provenant de sources anthropiques et biogènes autres que le méthane, contribuent à la production de l'ozone et des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement

solaire. Ces composés sont parfois appelés composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) [2, 3].

Toutefois, il n'est pas possible de donner une définition exacte et universelle sur le terme COV, car la notion COV varie selon la législation des pays. Mis à part la composition chimique, les propriétés physico-chimiques de ces composés (pression de vapeur saturante, la température d'ébullition et la réactivité de ces espèces lors des réactions photochimiques) sont généralement prises en compte pour établir la notion de COV.

En se basant sur la propriété de pression de vapeur saturante, un COV est défini comme tout produit organique, possédant une pression de vapeur supérieur ou égale à 10 Pa à 20°C ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières». Les conditions d'utilisation particulières sont généralement liées aux conditions de fonctionnement des installations industrielles [4].

Un COV est aussi caractérisé en fonction de sa température d'ébullition ; il est défini comme étant toute substance organique dont le point d'ébullition est inférieur à 250°C mesuré à une pression atmosphérique standard de 101,3 kPa.

Les composés organiques volatils sont classés selon leur température d'ébullition en trois catégories [4] :

- Très volatils ( $50^{\circ} \text{C} < T < 100^{\circ} \text{C}$ )
- Volatils ( $100^{\circ} \text{C} < T < 260^{\circ} \text{C}$ )
- Semi-volatils ( $260^{\circ} \text{C} < T < 400^{\circ} \text{C}$ )

Un autre critère basé sur le temps de séjour des COV dans l'air (le temps nécessaire à leur dégradation dans le milieu naturel) ainsi que leur contribution à la création de l'ozone photochimique ont été proposé par MORETTI et coll. [5].

La synthèse de différentes définitions données aux COV, permet de mettre en évidence que les composés organiques volatils regroupent un ensemble hétérogène de familles de composés chimiques : alcanes, alcènes, alcools, aldéhydes, acides, composés aromatiques, composés soufrés ou azotés, etc.....

Quelle que soit leur définition, les composés organiques volatils peuvent être présents dans l'atmosphère même en faible quantité. En effet, que ce soit dans les carburants, les produits nettoyants, les peintures, les produits pharmaceutiques et alimentaires ou même dans certaines déjections animales, ces composés sont toujours présents.

Les différentes sources émettrices des COV sont présentées ci-dessous :

### **I.1.2. Sources d'émission**

Les COV présents dans l'air ambiant (même à l'état de trace), peuvent provenir de deux sources : sources naturelles (biogènes) et les sources anthropiques (directement liées aux activités humaines). La nature et la quantité des rejets de COV diffèrent d'une zone à une autre. Les émissions anthropiques prédominent dans les zones industrialisées et fortement peuplées en raison de la part importante de rejets de COV provenant de multiples secteurs d'activité (transports, chauffage des résidences, production de l'électricité par combustion de l'énergie fossile, l'agriculture, l'industrie manufacturière, le traitement de déchets, etc....).

Parmi les sources naturelles émettrices de COV dans l'atmosphère on peut citer :

- Les émissions issues par la végétation et les déjections animales.
- Les incendies de forêts qui libèrent des quantités énormes d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote
- Les sédiments (les mines de charbon) et les volcans peuvent aussi être considérés comme étant des sources naturelles de COV.

La figure 1.1 présente les principales sources d'émission de COV [6]

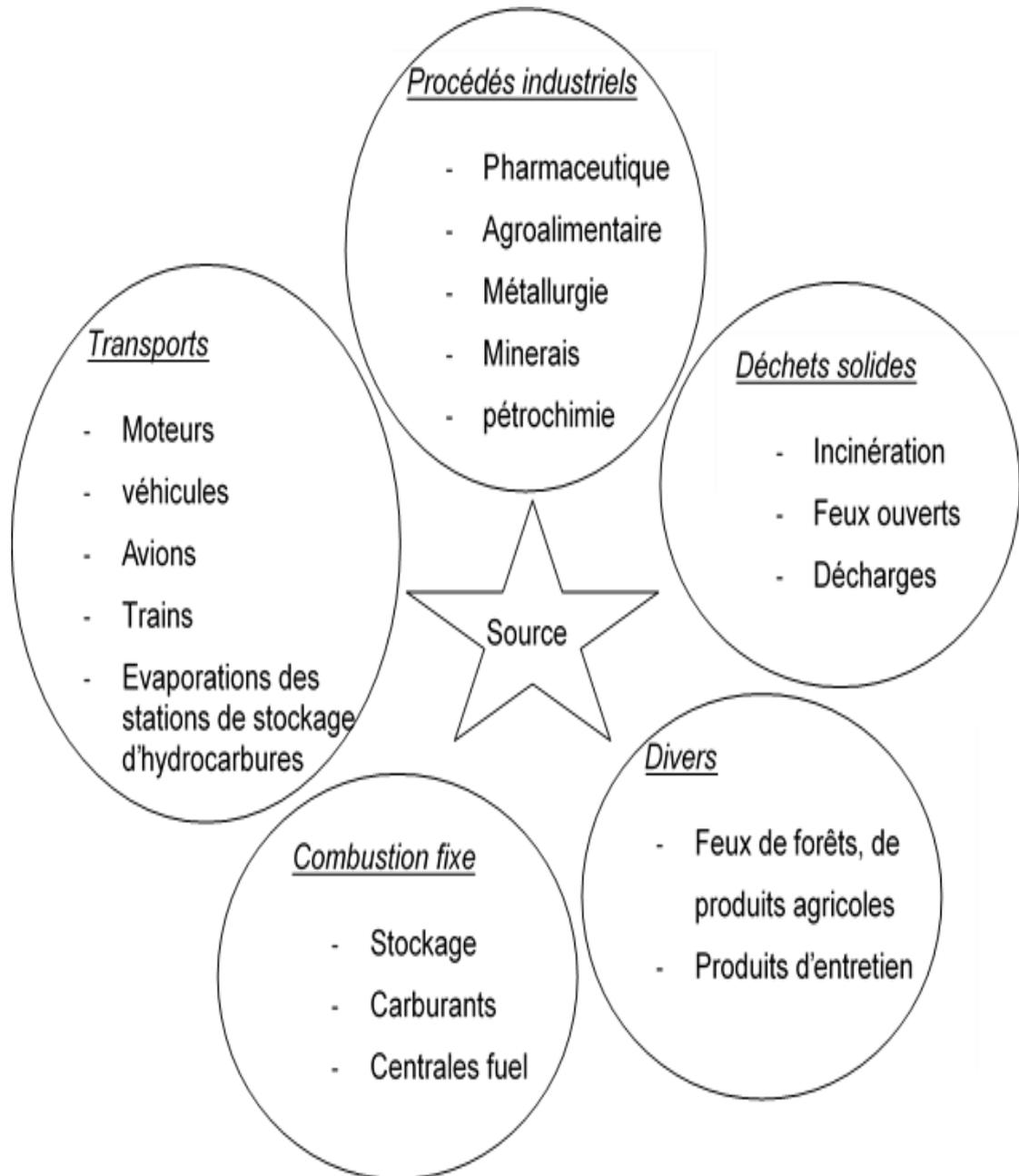


Figure 1.1: Sources d'émissions de COV [6]

### **I.1.3. Principaux effets des émissions des COV**

Les principaux effets associés aux émissions de COV dans l'atmosphère sont regroupés en deux catégories :

- les effets directs : impacts immédiats sur les êtres vivants et en particulier sur l'homme.

- les effets indirects : impacts indirects sur l'environnement causés par la production de l'ozone sous l'influence du rayonnement solaire.

### **I.1.3.1. Effets directs**

Plusieurs centaines de substances chimiques considérées comme étant des COV, sont largement utilisées dans l'industrie en qualités de solvants, des précurseurs pour la synthèse d'autres produits, décapants, des agents d'extraction, etc..., (en raison de leurs propriétés de solvatation et leur capacité à s'évaporer facilement après utilisation). Ces composés sont alors susceptibles d'être présents un peu partout dans les différents endroits de travail (air, sol) ; leur durée de vie dans l'atmosphère est comprise entre 0,5 et 60 jours [7].

Du fait de leur toxicité, l'exposition aux COV provoque de multiples risques pour l'homme : irritation de la peau, les yeux et les organes respiratoires, en plus les COV peuvent être déprimeurs pour le système nerveux central et entraînent des troubles digestifs, cardiaques, rénaux ou hépatiques, des maux de tête et autres.

Certains composés comme les aldéhydes (formaldéhyde et de l'acétaldéhyde), les dérivés aminés (éthylamine) et notamment les hydrocarbures aromatiques (toluène, benzène, styrène), montrent un degré de lipophile important (affinité chimique avec les lipides), leur confère une diffusion facile dans les cellules des êtres humains, provoquant par la suite des risques de développement de maladies graves qui touchent par exemple les tissus ou les gènes:

- cancérogenèse : transformation d'un tissu physiologique normal en tissu cancéreux
- tératogenèse : production et développement de malformations congénitales
- mutagenèse : formation d'une mutation provoquée par un agent extérieur
- myélogénèse : création d'interconnexions neuronales par action sur la moelle osseuse

### I.1.3.2. Effets indirects

L'ozone est présent naturellement dans l'atmosphère à des concentrations différentes. Il est présent en abondance en haute atmosphère (stratosphère : à plus de 20km d'altitude) où il constitue une couche protectrice pour absorber la majeure partie du rayonnement ultra-violet du soleil. Dans la troposphère (une altitude comprise entre 0 et 10 km), l'ozone se trouve en concentrations plus faibles (comprises entre 0,005 et 0,05 ppm) [8].

Bien que la présence de l'ozone dans la stratosphère soit considérée comme utile, sa présence en concentration importante dans la zone troposphérique (air ambiant) constitue une menace pour l'homme et pour l'environnement. En effet, du fait de son pouvoir oxydant, l'ozone provoque des maladies respiratoires, irrite les yeux, et il peut engendrer également des complications rénales et neurologiques. Par ailleurs, l'ozone présente plusieurs effets néfastes pour l'environnement :

- il affecte les végétaux en perturbant leur activité photosynthétique et en diminuant leur croissance.
- un gaz à effet de serre puisqu'il adsorbe dans l'infrarouge 2000 fois plus que le CO<sub>2</sub> [1].

L'ozone troposphérique est formé naturellement par la réaction d'une molécule d'oxygène (O<sub>2</sub>) et un atome d'oxygène provenant par la photolyse de NO<sub>2</sub> sous l'effet des rayonnements ultra-violet (hv), selon les réactions chimiques suivantes :



L'ozone ainsi formé, va suivre une voie de destruction en réagissant avec NO pour former du NO<sub>2</sub> et de l'O<sub>2</sub> selon l'équation chimique 3.



D'après les réactions chimiques, le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) est successivement transformé en monoxyde d'azote (NO), puis ce dernier entre en réaction avec l'ozone (O<sub>3</sub>) pour reformer à nouveau du NO<sub>2</sub> et de l'O<sub>2</sub>, de ce fait, le bilan résultant

de la production d'ozone est nul et le cycle de Chapman est bouclé (figure 1.2). Les réactions mises en jeu dans le cycle de Chapman sont des réactions rapides et équilibrées.

Il est à noter, que les principaux facteurs qui gouvernent la concentration d'ozone dans la couche troposphère sont : les émissions d'oxydes d'azote, provenant généralement de la combustion de carburant fossile et la combustion de biomasse (forêt et savane) et de l'ensoleillement (étant donné que la concentration de l'ozone diminue pendant la nuit).

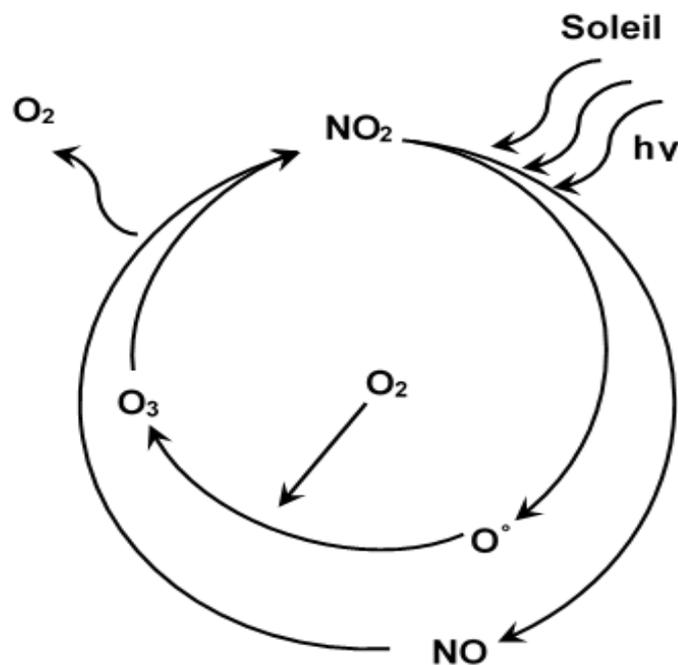


Figure 1.2: Représentation du cycle de CHAPMAN [9]

La présence de COV dans l'atmosphère, entraîne par leur dégradation sous l'effet du rayonnement solaire, et sous l'action d'un radical  $HO^\circ$  (formé par une réaction radicalaire : l'action de  $O^\circ$  sur  $H_2O$ ) à la formation de réactifs radicalaires ( $RCO_2^\circ$ ,  $RCO^\circ \dots$ ) possédant un pouvoir oxydant fort, qui leur permet la perturbation du cycle de Chapman (figure 1.3). En effet, en présence de ces radicaux, il y a conversion de  $NO$  en  $NO_2$  sans passer par la dernière réaction (équation 3) qui permet de consommer de l'ozone et de boucler le cycle de Chapman. Ce passage direct a

pour conséquence l'augmentation de la concentration de l'ozone dans la troposphère.

Le déséquilibre dans le cycle de Chapman (figure 1.3) engendre alors une augmentation de la formation d'ozone dans la basse atmosphère (troposphère), et génère parallèlement à l'ozone d'autres polluants aux propriétés acides et/ou oxydants de type (nitrates organiques, aldéhydes et eau oxygénée), provoquant ainsi l'apparition des pluies acides (en raison de leur forte solubilité dans l'eau) et la formation des brouillards toxiques, appelés aussi smog. Le dérèglement du cycle ( $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$ ) est aggravé par la présence d'oxydes d'azote ou de soufre formés lors de l'oxydation des composés qui comportent des hétéroatomes comme du soufre ou de l'azote [6, 7,9]

Il est à rappeler que le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et les oxydes de carbone ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ ) ne contribuent pratiquement pas à la formation d'ozone. Cependant d'autres produits (ayant une capacité à réagir avec le radical  $\text{OH}^\circ$ ) tel que les produits aromatiques (benzène, Toluène, Xylène, éthylbenzène), les alcènes, notamment l'éthylène participent d'une manière importante à la formation d'ozone. C'est produits sont classés dans la famille des produits possédant un fort Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP).

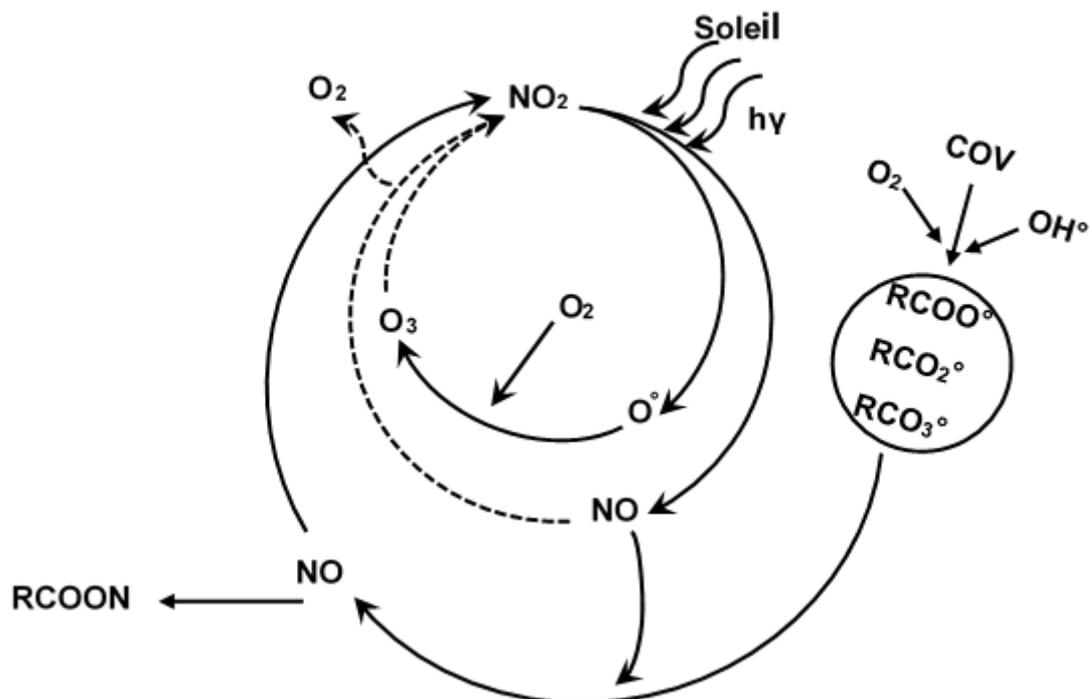


Figure 1.3: Cycle de CHAPMAN perturbé par l'action des COV [9]

Conscients des problèmes liés aux émissions de COV dans l'atmosphère, qui constituent une menace pour l'homme et pour l'environnement, les scientifiques de divers horizons ont concentré leurs efforts pour développer de nouvelles techniques de traitement permettant de réduire ou de limiter les émissions de COV.

Les principales techniques de traitements utilisées actuellement en industrie, sont présentées dans la partie suivante.

#### **I.1.4. Techniques de traitements de COV**

Dans le but de réduire les émissions de COV, deux voies de traitements sont possibles :

- la réduction à la source (techniques primaires)
- le traitement des effluents (techniques secondaires)

La réduction à la source consiste à éviter la production de polluants, en limitant l'emploi de réactifs ou de solvants néfastes pour l'environnement, ou en les remplaçant par d'autres produits peu ou pas nocifs.

Il est possible de procéder au traitement après la production des polluants par des deux moyens (techniques secondaires) :

- les techniques destructives : elles permettent de valoriser les solvants sous forme énergétique.
- Les techniques récupératives : elles permettent (parfois) de valoriser les solvants en tant que matière première.

Les différentes techniques utilisées pour le traitement de COV sont illustrées dans la figure I.4.

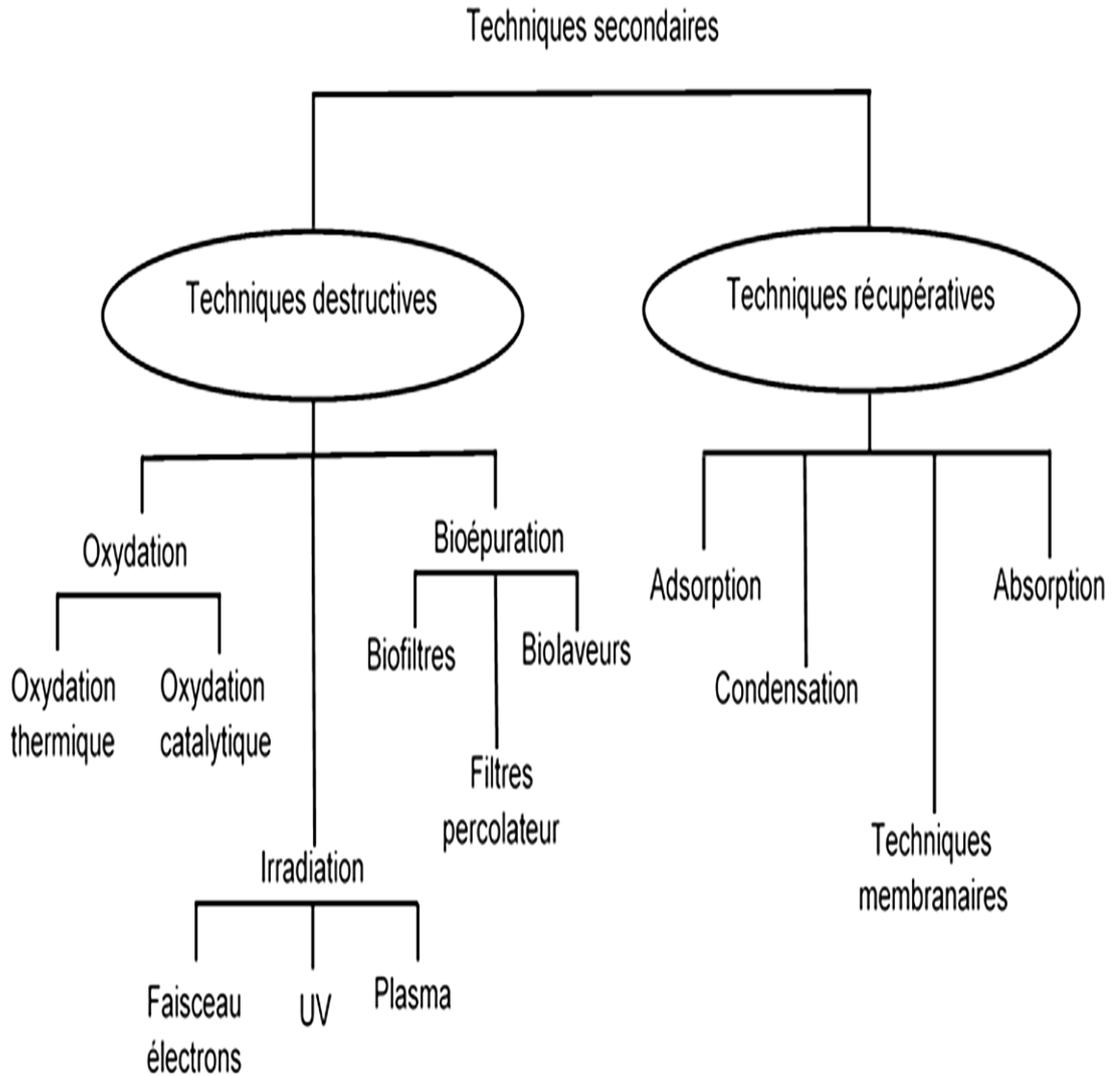


Figure 1.4 : Techniques secondaires de traitement des COV

#### **I.1.4.1. Critères de choix d'une technique de traitement**

Comme il a été mentionné dans la figure 1.4, plusieurs techniques peuvent être utilisées dans le traitement des émissions atmosphériques contenant des COV, cependant, il n'existe pas un système universel permettant d'épurer un gaz de tous ses déchets, puisque chaque procédé possède ses limites d'utilisations.

Pour que le processus de traitement soit efficace et performant, la sélection d'une technique de traitement doit être établie sur la connaissance de certains critères (qualitatifs ou quantitatifs) de l'effluent à traiter.

Dans le cas d'une émission gazeuse à traiter, la connaissance des paramètres suivants est nécessaire :

- nature du polluant
- débit de gaz à traiter (avec variations temporelles)
- concentrations minimales, moyennes et maximales du polluant dans l'air
- température
- humidité
- présence de poussières, de particules ou d'autres polluants
- pression
- sécurité : explosivité, corrosion,....

Plusieurs éléments sont donc à prendre en compte pour pouvoir déterminer le procédé de traitement qui convient le mieux. Outre le choix lié à l'efficacité du traitement, d'autres critères (le prix, le temps de traitement, les compétences humaines....) sont à prendre en considération.

Certaines techniques nécessitent éventuellement un pré- ou un post-traitement pour purifier les déchets engendrés, alors que le couplage de plusieurs procédés est indispensable dans certains cas, par exemple dans le cas où le gaz à traiter n'est pas seulement pollué en COV, mais il est aussi pollué par d'autres contaminants (eau et/ou poussières). En effet, les poussières peuvent colmater les canalisations et entraîner des pertes de charges, alors que l'humidité présente dans l'effluent entre en compétition avec les COV dans le processus d'élimination notamment dans le cas de l'adsorption, empêchant le piégeage des molécules de COV et entraînant une baisse importante des performances de la dépollution.

#### **I.1.4.2. Les techniques récupératives**

Les méthodes récupératives regroupent les techniques suivantes : la condensation, l'absorption, l'adsorption et la séparation par membrane.

➤ **Condensation**

La condensation des COV présents dans l'air repose sur l'équilibre liquide/vapeur du mélange air/COV. La diminution de la pression de vapeur saturante de COV par l'abaissement de la température, conduit à la condensation (changement de phase) d'une partie de ce composé sans modification de sa composition. Cette technique est utilisable pour des faibles débits, hautement concentrés (> 5000 ppm) en COV ayant une température d'ébullition supérieure à 40°C [1].

➤ **Absorption**

L'absorption est surtout utilisée pour traiter les gaz contenant des poussières, des gaz acides.... Elle consiste à faire passer les COV présents dans l'air (soluté) vers une phase liquide (solvant). Les solvants utilisés pour piéger les COV sont généralement de l'eau, des solutions oxydantes ou des huiles lourdes pour les COV les moins hydrosolubles. Il est possible d'accélérer le transfert à l'aide d'une réaction chimique en utilisant une solution acide, basique et/ou oxydante. Dans ce dernier cas, on ne peut plus rigoureusement parler d'une technique de récupération car le polluant est dégradé [1]. Les débits volumiques de gaz à traiter par cette méthode peuvent atteindre 160 000 m<sup>3</sup>/h [10,11].

➤ **Adsorption**

Le principe d'adsorption repose sur la capacité de certains solides ou matériaux poreux (silice, alumine, charbon actif, zéolithe, argile...), appelé adsorbant de fixer sur leurs surfaces des COV gazeux (adsorbat) de manière réversible, sous l'action des forces d'attraction (forces de Van der Waals). Comme l'adsorption est un procédé exothermique et limité par la saturation de la surface du solide, la régénération de l'adsorbant (désorption de COV) est indispensable pour libérer sa surface et récupérer le COV.

La désorption de COV peut être effectuée par une diminution de pression, par l'augmentation de la température (passage d'un courant de gaz chaud ou de vapeur d'eau) ou par chauffage direct du matériau lui-même. La régénération de l'adsorbant peut être également effectuée par des voies d'oxydation avancée (irradiation par UV) : la photocatalyse [12] ou le photo-Fenton [13].

Il faut noter que la technique d'adsorption est surtout utilisée pour l'épuration des gaz contenant des molécules difficilement traitables (composés halogénés).

### ➤ **Procédés membranaires**

Les procédés membranaires reposent sur l'utilisation des membranes semi-perméables, qui permettent l'arrêt ou le passage (une séparation sélective par taille), d'une substance donnée entre deux zones (compartiments) qu'elles séparent sous l'action d'une force motrice. La force motrice, permet le transport de la substance à séparer à travers la membrane sous l'effet de la différence de pression appliquée entre les deux compartiments.

Les débits traités par les procédés membranaires sont très faibles (inférieurs à 100 m<sup>3</sup>/h) alors que les concentrations peuvent être comprises entre 1 et 100 g/m<sup>3</sup>) [10,11].

Pour améliorer l'efficacité du traitement des effluents gazeux contenant des COV, un couplage entre les techniques récupératives (adsorption ou condensation) ou même avec d'autres techniques destructives (oxydation catalytique) est possible.

#### **I.1.4.3. Les méthodes destructives**

Les techniques de destruction, sont généralement intervenues dans les stations d'épuration des émissions gazeux, lorsque le gaz à traiter est composé par un mélange de COV, où leur récupération parait difficile (procédé complexe ou couteux). Ces techniques permettent la dégradation des composés organiques

volatils jusqu'à leur forme la plus simple  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (dans le cas des hydrocarbures purs).

Les procédés destructifs (figure 1.4) utilisés pour le traitement des COV gazeux regroupent les méthodes de destruction :

- par oxydation (incinération thermique, oxydation catalytique, photocatalyse)
- par voie biologique (biofiltration....)
- par irradiation (UV, plasma...)

Bien que les procédés biologiques, la photocatalyse et les procédés par irradiation connaissent un développement scientifique important, du fait de leur utilisation facile (les conditions de leur mise en œuvre sont douces), leur faible coût, et de leur adaptabilité au traitement à presque tous les types de COV, cependant, leurs inconvénients posent des obstacles pour une large utilisation de ces techniques. Les principaux inconvénients de ces procédés sont :

- L'empoisonnement du catalyseur par les sous-produits d'oxydation dans le cas de la photocatalyse.
- Formation des radicaux libres contribuent à la formation de  $\text{NO}_x$  et d'ozone dans le cas du traitement au plasma et irradiation par UV.
- La cinétique de dégradation de COV par les voies biologiques est généralement lente et demande donc de grandes surfaces filtrantes.

Les procédés de destruction par voies oxydatives sont plus employés pour le traitement des COV. L'incinération ou l'oxydation thermique consiste à dégrader les effluents gazeux aux températures très élevées ( $> 700^\circ\text{C}$ ), elle permet de traiter les faibles comme les fortes concentrations en COV. L'oxydation catalytique, quant à elle, basée sur le même principe que l'oxydation thermique mais la présence d'un catalyseur permet de réduire la température nécessaire pour dégrader les COV (température comprise entre  $200$  et  $500^\circ\text{C}$ ). Cet abaissement de température est bénéfique d'un point de vue énergétique d'une part, et d'autre part limite la formation de  $\text{NO}_x$ . En effet, la formation de produits secondaires ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ....) lors de l'oxydation des composés qui comportent des hétéroatomes, sont généralement observés à haute température (incinération thermique).

Il faut signaler à ce stade que l'oxydation catalytique est surtout utilisée pour le traitement de faibles concentrations en COV (entre 100 et 2000 ppm).

➤ **Oxydation thermique des COV**

Les traitements des émissions gazeux par les procédés destructifs, notamment par les voies oxydatives, sont largement utilisés dans le marché des procédés de traitement, ils représentent 70% des applications industrielles pour le traitement des COV [6,14].

L'oxydation est la réaction chimique qui permet la conversion des COV en dioxyde de carbone, eau et différents oxydes ou sous- produits d'oxydation. Elle peut se traduire par l'équation suivante :



$\Delta H_{\text{réaction}}$  : chaleur dégagée lors de la réaction d'oxydation, elle dépend de la nature du polluant.

Les sous-produits qui peuvent se former lors d'une réaction d'oxydation (incinération thermique) des composés qui comportent des hétéroatomes comme du soufre, de l'azote ou des halogènes (du chlore notamment) sont représentés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Les sous-produits susceptibles de se former lors d'une oxydation en fonction du type de COV (hétéro-hydrocarbure) [1].

Exemples d'hétéro-hydrocarbures	Produits d'oxydation totale
Diméthylesulfure, thiophène, mercaptans	SO <sub>x</sub> + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>
Pyridine, triéthylamine, acétonitrile	N <sub>2</sub> + NO <sub>x</sub> + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>
Trichloréthylène, chloroforme, dichlorométhane, trichloroéthane	HCl + Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>
Fluoroacétophénone, fluorobenzène, fluorophénol	HF + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>

### ➤ Oxydation catalytique des COV

L'oxydation catalytique des COV, a vu un développement croissant sans cesse dans le marché des procédés de traitement des COV. Ce développement est lié aux principaux avantages de ce mode de traitement par rapport à l'incinération thermique. En effet, l'utilisation du catalyseur permet de réaliser une oxydation à des températures basses, soit globalement entre 200°C et 500°C. Cela a pour conséquences, la diminution de l'apport énergétique et la limitation de la formation d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (précurseurs participants à la formation de l'ozone troposphérique par la perturbation du cycle de Chapman : figure 1.3).

La catalyse en phase hétérogène est la plus appropriée pour le traitement des COV. Elle permet de résoudre le problème de séparation des phases réactionnelles, généralement posé dans le cas d'un processus homogène.

Dans ce type de catalyse, le catalyseur est généralement composé d'une phase active (métaux précieux ou oxydes de métaux) fixée sur un support inorganique (alumine, silice, argile, charbon actif.....).

En catalyse hétérogène, la réaction chimique s'effectue à l'interface solide-fluide et se déroule en plusieurs étapes, physiques et chimiques :

- Diffusion externe : transfert de masse des réactifs à partir du fluide vers la surface externe du catalyseur,
- Diffusion interne : elle permet l'accès des réactifs à la surface interne du solide (la diffusion des réactifs dans les pores du solide),
- Adsorption du ou des réactifs sur les sites actifs libres,
- Réaction chimique en phase adsorbée,
- Désorption des produits,
- Diffusion des produits de la surface interne du catalyseur jusqu'à l'entrée (ou la sortie) du pore, à la surface externe du catalyseur,
- Transfert de masse des produits de la surface externe au fluide.

## **I.2. Catalyseurs d'oxydation**

### **I.2.1. Les oxyde de métaux**

L'oxydation catalytique de COV par les oxydes de métaux, utilisés comme catalyseurs supportés ou massiques, simples ou mixtes, a été largement étudiée [15-18].

L'avantage principal de l'utilisation des oxydes de métaux comme catalyseurs d'oxydation de COV réside dans leurs prix réduits ainsi que leur résistance à l'empoisonnement, notamment avec l'arsenic (As), plomb (Pb) et les halogènes. Cependant, ces oxydes sont réputés être moins actifs et peu sélectifs en CO<sub>2</sub> que les métaux nobles, ils se désactivent aux hautes températures ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ) [19].

Les oxydes métallique simples les plus couramment utilisés, en tant que catalyseurs pour l'oxydation totale des COV, sont les oxydes de manganèse [20-22], cobalt [22-25], chrome [26], cuivre [27], nickel [22, 25, 28], fer [29] et cérium [30, 31]. L'efficacité de ces oxydes pour la dégradation des COV, provient de leur propriété d'avoir plusieurs états d'oxydation (des oxydes qui possèdent une certaine mobilité de l'oxygène sur leur surface). D'autre part, ils sont considérés comme des semi-

conducteurs et par conséquent, leurs électrons eux-mêmes sont très mobiles, facilitant par la suite l'adsorption de l'oxygène moléculaire en surface sous forme anionique telle que  $O^-$  [32].

Dans le phénomène d'oxydation catalytique, les principaux mécanismes qui expliquent les réactions catalytiques font appel à l'oxygène fixé dans le réseau cristallin (oxyde de métal) et/ou l'oxygène moléculaire qui se trouve dans la phase gazeuse. Le mécanisme de ce phénomène d'oxydation implique un cycle d'oxydoréduction (qui a lieu à la surface du catalyseur : oxyde de métal) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimisorbé ou appartenant au réseau) et un réactant chimisorbé ou en phase gazeuse. Si on parle d'un réactant qui existe dans la phase gazeuse, il peut être oxydé en interagissant directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien le réactant doit être adsorbé sur le catalyseur avant de réagir avec l'oxygène de surface (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Par ailleurs, il semble qu'il existe une relation entre la performance catalytique du catalyseur et le nombre d'atomes d'oxygène dans l'oxyde (rapport molaire de l'oxygène dans l'oxyde à étudier). En effet, SU et coll. [33] ont étudié l'oxydation aérobie en phase liquide d'alcool benzylique sur différents types d'oxydes de manganèse :  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ . Ils ont constaté que l'oxyde de manganèse  $MnO$  (+II) qui présente le plus petit degré d'oxydation, montre la plus basse activité, alors que les trois autres oxydes ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ ) sont plus efficaces, notamment le dioxyde de manganèse,  $MnO_2$  (+IV) (le catalyseur qui présente le plus haut degré d'oxydation).

De même, l'activité catalytique des catalyseurs est généralement gouvernée par la dispersion de la phase active sur le support. En effet, PAULIS et coll. [34] ont étudié différents catalyseurs supportés par l'oxyde de manganèse sous la forme  $Mn_2O_3$ , dans l'oxydation de l'acétone. Ils ont remarqué qu'une meilleure dispersion des particules d'oxydes entraîne une bonne activité et une bonne sélectivité vis-à-vis de la formation dioxyde de carbone, bien que la nature du support ait également son importance sur ces résultats.

Un autre facteur influençant l'activité catalytique des catalyseurs en oxydation des COV, est la taille des particules de la phase active. En effet, VETRIVEL et

PANDURANGAN [35] ont observé lors de leur étude, basé sur l'oxydation en phase gazeuse de l'isopropylbenzène par les catalyseurs (MCM-41 imprégnées avec de l'oxyde de manganèse ou de l'oxyde de cobalt), que les catalyseurs imprégnés au manganèse montrent une conversion légèrement plus importante que celle des catalyseurs imprégnés au cobalt. Cette différence d'activité entre les deux catalyseurs a été attribuée aux différences de taille des particules de ces deux oxydes.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à d'autres oxydes, particulièrement à l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) [36]. L'intérêt porté sur l'étude de cet oxyde est basé sur :

- Sa capacité élevée de stockage d'oxygène grâce aux oxydes formés :  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  à  $\text{CeO}_2$ .
- Son aptitude à se déplacer facilement entre sa forme réduite et oxydée ( $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ ) par échange d'atomes d'oxygène avec son environnement.

Ces propriétés lui permettent d'être un catalyseur majeur dans le domaine de la dépollution automobile. En effet, une augmentation de l'activité catalytique des catalyseurs de traitement de gaz d'échappements ( $\text{Pt-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a été observée par l'ajout de la cérine [37].

Bien que les propriétés redox de la cérine soient le principal facteur qui contrôle l'oxydation totale des COV. Cependant, DAI et coll. [38] ont confirmé lors de leur étude effectuée sur la combustion catalytique du trichloroéthylène sur cérine, que la grande activité en oxydation de ce catalyseur est due à la basicité de sa surface.

L'étude dont l'objectif était de combinée les propriétés acido-basiques et réductrices des matériaux catalytiques à base de magnésium et d'aluminium dopés par la cérine ( $\text{MgAlCe}$ ) pour la dégradation catalytique de l'acide acétique a été réalisée par M. VANESSA dans sa thèse de doctorat [39].

De leur part, les catalyseurs à base des oxydes mixtes, ont fait preuve d'une activité remarquable pour l'oxydation totale des COV. L'oxydation du toluène sur des oxydes mixtes de zirconium, de fer, de cobalt et de cuivre contenant du manganèse a été étudiée par LI et coll. [40]. Le catalyseur préparé avec un rapport molaire  $\text{Mn}/\text{Cu}$  de 2/1 montre une performance catalytique proche à celle observée sur des catalyseurs au palladium où l'oxydation du toluène s'est effectuée à  $220^\circ\text{C}$ .

L'oxyde composite Cu-Mn-O, étudié par ZIMOWSKA et coll. [41] a montré une performance catalytique très importante pour l'oxydation du toluène. Cette activité catalytique est due au changement du caractère réductible de ce type de catalyseur, par l'ajout du CuO (matériau très réducteur).

Dans la même optique, SEDJAME et coll. [42] ont montré que le dopage du catalyseur supporté Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la cérine (CeO<sub>2</sub>) a un effet bénéfique sur l'activité catalytique au cours de l'oxydation de l'acide acétique.

L'effet promoteur de la cérine en terme d'activité et ses propriétés oxydo-réductrices a été également entrepris dans les travaux de GUO et coll. [43]. Un mélange d'oxydes CuO/CeO<sub>2</sub> supportés sur zéolithe a été testé dans l'oxydation d'une série de COV (l'éthanol, l'acétone, toluène et benzène). Le catalyseur d'oxydes mixtes était plus performant que le catalyseur simple (CuO supporté sur zéolithe).

Devant les performances catalytiques de la cérine et du manganèse (oxydes simples) en oxydation de COV, l'idée de combiner ces deux oxydes pour préparer des catalyseurs mixtes (MnOx-CeO<sub>2</sub>) de différents rapports Mn/Mn+Ce, a été envisagée par XINGYI et coll. [44]. Ces catalyseurs présentent une grande activité à basse température pour le traitement des COV chlorés, notamment du chlorobenzène. Pour des rapports élevés Mn/Mn+Ce, l'activité catalytique des catalyseurs était conservée après plusieurs cycles d'oxydations, ce qui est, d'après les auteurs, à relier avec la quantité importante d'oxygène actif en surface de ces catalyseurs et surtout à leur grande capacité à désorber les composés chlorés.

L'ajout d'un métal noble à un oxyde métallique augmente son activité catalytique. Ainsi, il a été montré que l'ajout de l'or (Au) aux oxydes (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), permet d'augmenter leur performance catalytique lors d'une réaction d'oxydation en phase gaz du toluène [45, 46].

S. MINICO et coll. [47], ont révélé l'efficacité des catalyseurs : or supporté sur oxyde de fer (Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour l'oxydation des COV. La performance catalytique de ce type de catalyseur résiderait dans la plus grande mobilité de l'oxygène du réseau de l'oxyde de fer qui serait augmentée par la présence d'or. En effet, la force des liaisons Fe-O situées à côté des atomes d'or étant diminuée.

### **I.2.2. Les métaux nobles**

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont les plus couramment utilisés pour l'oxydation totale des COVs. La famille des métaux nobles regroupe : le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'argent (Ag), l'osmium (Os), l'iridium (Ir), le platine (Pt) et l'or (Au).

Parmi les métaux nobles indiqués précédemment, les recherches scientifiques sont orientées presque seulement à l'étude de deux métaux (le platine et le palladium) pour la destruction catalytique de COV, en raison de leur fort pouvoir oxydant.

Mis à part leur performance catalytique, le choix de l'utilisation de ces deux métaux est basé sur leur grande résistance à la désactivation aux hautes températures et leur possible régénération [48]. En effet, les températures élevées (pouvant aller jusqu'à 600°C) impliquées lors des réactions d'oxydations des COV (procédé destructif), peuvent causer:

- Une modification de la structure du catalyseur par agglomération de particules (frittage) dans le cas des métaux nobles.
- Une oxydation permanente (irréversible) dans le cas des métaux non nobles.

Ces deux phénomènes ont comme effet de diminuer le pourcentage de la phase active (atomes métallique) sur la surface du catalyseur et donc une perte de son activité catalytique.

Toutefois, le coût des métaux nobles et leur disponibilité sur le marché sont des inconvénients majeurs à l'utilisation et au choix de ces métaux dans les réactions catalytiques de COV. Afin de répondre à ces contraintes, les travaux de recherches se concentrent sur la préparation des catalyseurs efficaces avec un prix réduit. De ce fait, des catalyseurs de type métaux nobles supportés semblent les plus adaptés à la dégradation des COV. En effet, bien que les catalyseurs supportés soient formés par des faibles pourcentages massiques de métaux nobles, ils peuvent assurer une meilleure activité pour la dégradation des COV.

Les catalyseurs supportés à base de métaux nobles sont généralement préparés par imprégnation d'un sel précurseur sur un support inorganique. Cette imprégnation est suivie d'une calcination et d'une réduction afin de stabiliser la phase active dans le support.

SANTOS et coll. [49], ont étudié l'activité d'une série de métaux nobles supportés sur l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) en oxydation du monoxyde de carbone CO, et deux autres types de COV (éthanol et toluène). Ils ont remarqué que la performance catalytique dans l'oxydation de l'éthanol et toluène suit l'ordre décroissant  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Au}$ . Alors que la conversion du monoxyde de carbone est plus élevée sur  $\text{Au/TiO}_2$ . Une étude similaire sur l'oxydation du formaldéhyde à montrer la supériorité catalytique du platine et du palladium [50].

CORDI et FALCONER [51] ont évalué l'effet de l'état d'oxydation du palladium supporté sur alumine ( $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$ ) sur son activité catalytique pour l'oxydation de différents COVs. Ils ont constaté que le catalyseur  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , où le palladium se présente sous sa forme réduite  $\text{Pd}(0)$  était plus actif pour la dégradation des COVs. Concernant le catalyseur  $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$ , la réaction d'oxydation des COVs commence à la même température en absence et en présence de l'oxygène, ce qui signifie que les COVs adsorbés sur la surface de ce catalyseur, ont été oxydés par l'oxygène présent dans  $\text{PdO}$ . Ils ont conclu que l'extraction d'oxygène de l'espèce  $\text{Pd-O}$  est un facteur limitant pour l'initiation de la réaction. Après utilisation des atomes d'oxygènes de  $\text{PdO}$ , les COV se décomposent par le  $\text{Pd}$  métallique en présence de molécules d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur.

De leur côté, IHM et coll. [52] ont observé lors de leur étude basée sur l'oxydation du n-hexane, que le catalyseur  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , préalablement traité sous hydrogène (la présence des atomes métallique  $\text{Pd}^0$ ), est plus performant que celui traité sous air (la présence des oxydes de palladium  $\text{Pd-O}$ ).

GARBOWSKI et coll. [53,54] ont expliqué que l'activité des catalyseurs à base de  $\text{Pd}$  dans l'oxydation du méthane est principalement due à une transition électronique réversible de  $\text{PdO}$  à  $\text{Pd}^0$ , alors que LYUBOVSKY et PFEFFERLE [55] ont affirmé que les espèces actives de  $\text{Pd}$  dépendent des conditions des réactions. PONEC [56] a démontré l'existence d'espèces  $\text{Pd}^+$  instables à la surface du catalyseur à base de  $\text{Pd}$ , qui interviennent dans les réactions catalytiques. De même, SHEN et MATSUMURA [57,58] ont montré que les catalyseurs  $\text{Pd/ZrO}_2$  et  $\text{Pd/CeO}_2$  préparés par la méthode dépôt-précipitation (DP) sont beaucoup plus actifs que ceux préparés par imprégnation (IMP). Ils ont attribué cette activité à la

formation d'espèces cationiques de palladium grâce à de plus fortes interactions entre le palladium et le support pour les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation (DP). Ces interactions sont en réalité un transport d'électrons entre le palladium et le support assurant la formation de liaison Pd-O-support [58].

La supériorité catalytique des catalyseurs supportés au platine, par rapport à leurs homologues à base de palladium pour l'oxydation des COVs notamment pour les alcènes [59,60], les alcanes [60,61], les composés oxygénés [62,63] et les aromatiques [59,63, 64] a été vérifiée.

PAPAEFTHIMIOU et coll. [65] concluent au terme de leurs travaux sur l'oxydation catalytique du butanol, du benzène et de l'acétate d'éthyle, que le platine est généralement plus actif que le palladium pour les diverses réactions d'oxydation étudiées.

STENGER et coll. [66], ont montré dans leurs travaux basés sur l'oxydation des COVs, que l'activité des catalyseurs à base de platine par rapport à ceux préparés à base de palladium, est attribuée à la quantité plus importante d'espèces réduites  $Pt^0$  (plus facilement formée que  $Pd^0$ ). En effet, la réduction du platine peut être complète à des températures basses.

Vu l'importante activité du platine et du palladium dans les réactions d'oxydation des COVs, l'idée de combiner les avantages de ces deux métaux a attiré beaucoup d'attention. Kim et coll. [67] montrent que pour une petite quantité de Pt ajoutée au catalyseur Pd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , celui-ci est devenu plus actif que les catalyseurs monométalliques Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ou Pd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . L'effet promoteur de l'ajout du platine au palladium pour l'oxydation des hydrocarbures a été aussi mentionné dans l'étude de SKOGLUNDH et coll. [68]. Ces auteurs ont indiqué aussi que l'effet de l'ajout inverse (ajout du palladium au platine) n'était pas vérifié.

PAWELEC et coll. [69] montrent aussi que l'ajout du platine au catalyseur à base de palladium augmentait son activité catalytique pour les réactions d'hydrogénation d'aromatiques. Cet effet promoteur de l'ajout du platine a été expliqué par l'effet de synergie entre les deux métaux.

La nature du sel précurseur et du support sont des paramètres influençant l'activité du catalyseur. Les précurseurs chlorés tels que le  $H_2PtCl_6$ , souvent utilisés pour

préparer les catalyseurs de platine, sont connus pour laisser des résidus chlorés qui ne sont pas totalement éliminés lors de la calcination. Il a été prouvé que ces résidus chlorés inhibent l'activité catalytique du platine [70, 71]. En effet en comparant les activités de deux catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir de deux précurseurs différents H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> et Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MARECOT et coll. [70] remarquent que le catalyseur préparé à partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> est moins actif pour les réactions d'oxydation du propène et du propane.

### **I.2.3. Désactivation des catalyseurs**

Au cours de réactions d'oxydation de COV, les catalyseurs peuvent être affectés par des phénomènes de désactivation. Les principaux motifs de désactivation des catalyseurs solides sont le frittage des particules de métal et de support, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques et l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées.

La formation d'un dépôt carboné sur le catalyseur est la principale cause de désactivation rencontrée dans les réactions en phase gazeuse. Elle intervient, couramment, de façon notable et ses conséquences sont la désactivation du catalyseur hétérogène et la génération d'une pollution secondaire (coke) réduisant l'accessibilité des sites actifs du catalyseur.

La désactivation par déposition de composés organiques sur la surface catalytique touche sans distinction les oxydes métalliques et les métaux nobles supportés [72-75].

ALEKSIC et coll. [76] ont observé que la concentration de métal noble diminue tandis que la masse de matière inerte à la surface du catalyseur augmente. Il est néanmoins à noter que le dépôt de coke est plus ou moins important en fonction du support utilisé. BITTER et coll. [77] ont étudié le rôle du support lors de la désactivation de catalyseurs à base de platine. Pour ce faire ils comparent l'activité de trois catalyseurs : 0,5%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5%Pt/TiO<sub>2</sub> et 0,5%Pt/ZrO<sub>2</sub>. Ils remarquent que la désactivation par cokage est en lien direct avec la surface spécifique de supports (plus la surface spécifique du support est faible, plus le phénomène de

désactivation est prononcé). En effet, l'alumine qui possède une surface spécifique largement supérieure aux deux autres supports ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) se désactive très lentement.

Dans certains cas, la présence d'espèces adsorbées est directement visible à l'œil nu et se traduit par un brunissement du catalyseur [78,79]. DELGADO et coll. [80] ainsi que HAMOUDI et coll. [81] ont observé le dépôt carboné par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), respectivement. Il en ressort que ce dépôt se présente sous la forme d'un film d'espèces adsorbées, recouvrant de manière uniforme les grains de catalyseur.

Lorsque le cokage résulte d'une réaction chimique entre les espèces carbonées et le catalyseur, l'empoisonnement est souvent irréversible. Mais lorsqu'il s'effectue par adsorption, la désactivation est alors réversible. On parle de régénération du catalyseur.

La désactivation de catalyseurs à base de platine peut aussi être due à l'empoisonnement du catalyseur par des produits chlorés ou soufrés présents dans les effluents gazeux. Au terme de leurs travaux sur la désactivation de catalyseurs à base de platine supporté sur alumine par empoisonnement au soufre, CHANG et coll. [82] concluent que la désactivation serait due à l'adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$  et à la formation d'espèces moins actives Pt-S.

La seconde cause majeure de désactivation des catalyseurs solides après le cokage, est le frittage des particules de métal et de support. Le frittage correspond à une perte de surface active causée par l'augmentation de la taille des particules de métal ou de support. Il est la conséquence d'une hausse de la mobilité des atomes ou des particules avec les conditions de température. L'augmentation de la taille des particules peut être suivie par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Transmission (MET) ou chimisorption d'hydrogène ou de CO. Ce phénomène est rarement observé au-dessous de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , dans les réactions en phase gazeuse [83].

Dans le traitement des COVs en phase liquide, la lixiviation de la phase active des catalyseurs solides (le passage en solution des constituants du catalyseur), est considérée comme la principale cause de leur désactivation [84 - 86].

#### **I.2.4. Effet de paramètres influençant l'oxydation des COV**

Plusieurs paramètres entrent en jeu lors de la combustion catalytique des COV. Au nombre de ces paramètres, la nature du composé organique volatil, le traitement de mélange de COV, la présence ou non de l'eau et la nature du support, sont les plus étudiés [87].

##### **I.2.4.1. Effet de la nature du COV**

La plupart des études font mention de l'importance de la force de la liaison C-H la plus faible d'un composé organique volatil pour son oxydation totale. Plus la force de la liaison ou l'énergie de dissociation est faible, plus l'oxydation du COV sera simple [88, 89].

TICHENOR et coll. [90] ont étudié séparément l'oxydation en phase gaz d'une série de COV composée de seize molécules modèles de différentes familles sur un catalyseur bimétallique Pt-Pd, supporté sur un solide monolithique. Ces auteurs ont constaté que la difficulté d'oxydation suit l'ordre croissant suivant : Alcools < aldéhydes < composés aromatiques < cétones < acétates < alcanes.

HERMIA et coll. [91] ont aussi confirmé l'ordre de difficulté d'oxydation de COVs de différentes familles, en signalant que les écarts de températures diminuent lorsque leur concentration augmente.

L'oxydation des molécules modèles de COV (alcools, cétones, alcanes.....), sur un catalyseur : zéolithe  $\beta$  échangée au platine a été réalisés par NAVASCUES et coll. [92]. Ils ont précisé que la rupture de la liaison C-H est l'étape limitante lors d'une réaction d'oxydation catalytique. Un ordre d'oxydation est ainsi obtenu suivant l'ordre: Alcools < composés aromatiques < cétones < acides carboxyliques < alcanes.

#### **1.2.4.2. Effet du mélange**

Les polluants organiques sont principalement émis sous forme d'un mélange de COV plutôt qu'un composé pur. Les différentes études s'accordent à dire que l'oxydation catalytique d'un COV en mélange diffère de son oxydation simple et généralement un effet inhibiteur est observé [93-96]. Lorsqu'un mélange de COV est oxydé, il y a compétition entre les composés (la présence d'un second COV influe sur l'oxydation d'un premier).

Les études effectuées sur ces mélanges ont mis en évidence des phénomènes de compétition sur les sites actifs du catalyseur (compétition à l'adsorption, compétition de réaction avec l'oxygène chimisorbé...). En effet, les différentes polarités des COV conduisent à des interactions plus ou moins fortes avec la surface du catalyseur donnant lieu à des compétitions d'adsorption. Suivant la nature des COV, certains pourront réagir directement en phase gaz avec l'oxygène chimisorbé sur la surface du catalyseur (mécanisme Eley-Rideal) tandis que d'autres devront impérativement être adsorbés sur la surface du catalyseur afin d'être oxydés (mécanisme Langmuir-Hinshelwood). La plus grande mobilité des molécules réagissant directement en phase gaz conduit à une baisse de conversion des molécules nécessitant l'adsorption à la surface du catalyseur avant l'oxydation.

Un exemple d'étude mené par NEREA BURGOS et coll. [93] permet de bien visualiser le phénomène. Ils ont ainsi étudié la combustion de mélanges binaires et ternaires sur un catalyseur au platine supporté par un monolithe d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  impliquant les COV suivants : MEK (méthyléthylcétone), isopropanol et toluène. En mélange binaire, il a été montré que la conversion de l'isopropanol était affectée par la présence de toluène alors que la destruction du toluène n'était pas influencée par l'isopropanol. Une explication faisant intervenir la polarité des COV a été proposée suite à ces expériences. L'oxydation de l'isopropanol se fait via la formation d'acétone à la surface du catalyseur par un mécanisme à 2 centres impliquant l'alcool chimisorbé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxygène chimisorbé sur Pt, produisant une déshydrogénation oxydante. Du fait de sa haute polarité, l'isopropanol déplace le toluène et la MEK de la surface du catalyseur. Cependant ces deux COV ne sont pas affectés puisqu'ils ne semblent pas réagir lorsqu'ils sont adsorbés mais sont oxydés directement en phase gaz par l'atome d'oxygène chimisorbé sur le platine

(le même site actif que celui utilisé par l'isopropanol adsorbé). En conséquence, le toluène réagit plus vite entraînant une diminution de la conversion en isopropanol pour une température donnée. En mélange ternaire (MEK - isopropanol- toluène), un effet similaire est observé puisque la conversion totale de l'isopropanol se fait à plus haute température tandis qu'aucun changement n'intervient pour la conversion du toluène et de la MEK.

L'effet de la compétition sur les sites actifs du catalyseur devient très visible si la réaction se produit avec adsorption préalable du composé sur la surface du catalyseur. Une autre étude entreprise par J. TSOU et coll. [95] montre que l'effet inhibiteur de l'*o*-xylène sur la MIBK (Méthylisobutylcétone) doit être dû à la compétition des deux composés sur les sites actifs ; l'adsorption de l'*o*-xylène sur les sites métalliques par les électrons  $\pi$  de l'aromatique étant certainement favorisée par rapport à la cétone.

D'après SANZ et coll. [97] l'interférence entre l'oxydation de deux composés mélangés est due à l'adsorption compétitive, le premier composé adsorbé étant alors le premier oxydé. La compétition entre les COV engendre une augmentation de la température nécessaire à l'oxydation totale.

L'état d'oxydation des particules de platine influence également l'activité de ce métal. En effet, SHARMA et coll. [98] indiquent qu'un composé fortement réducteur améliore la conversion d'un second composé plus faiblement réducteur, car la force réductrice du premier composé permet d'augmenter l'activité du platine.

Même si les études rapportées dans la littérature ont plutôt tendance à étudier l'inhibition de conversion sur les différents COV d'un mélange, il existe des exemples d'effets promoteurs. Ainsi, l'ajout d'un composé non chloré à un composé chloré augmenterait la conversion d'un composé chloré seul. En effet, la présence d'hydrocarbures dans le mélange réactionnel peut engendrer le déplacement du chlore présent à la surface du catalyseur qui est susceptible d'empêcher l'adsorption d'oxygène impliqué dans le mécanisme d'oxydation [99].

La combustion catalytique du chlorobenzène a été étudiée sur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de l'heptane, les résultats obtenus par R.W. VAN DEN BRINK et coll. [100] ont montré que l'ajout d'heptane éliminait la formation de produits secondaires de l'oxydation et provoquait une nette diminution de la température de conversion

du chlorobenzène ( $T_{50}$  diminue de 305°C à 225°C) tandis que la température de conversion de l'heptane augmente.

L'effet promoteur du benzène sur l'oxydation du butanol est observé dans le cas du catalyseur à base de Pd (0,3% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En effet dans le mélange, le butanol est converti à plus de 95% à 200°C, alors que cette conversion, lors de l'oxydation du butanol simple, est observée à 220°C [101].

Un COV peut être oxydé à plus basse température en mélange qu'en oxydation simple du fait de l'exothermicité provoquée à la surface du catalyseur par l'oxydation d'un ou plusieurs autres COV. C'est le cas de l'acétone (produit de l'oxydation de l'isopropanol) qui est oxydé à plus basse température en présence de méthyléthylcétone, de toluène et d'isopropanol que lors de son oxydation seule [93].

#### **1.2.4.3. Effet de l'eau**

L'eau est un produit de la combustion qui se trouve donc naturellement dans le mélange en cours de réaction. Cependant, afin de mener les expériences dans les conditions réelles de traitement il est nécessaire d'ajouter de l'eau au mélange initial de COV, puisque l'air à épurer est généralement humide et avec une teneur en eau bien supérieure à celle qui serait obtenue par le seul fait de l'oxydation.

L'eau semble agir comme inhibiteur de l'oxydation des COV sur divers catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur des oxydes de métaux [17, 102–105], mais son effet est plus ou moins prononcé suivant la nature des COV à traiter.

PAPAEFTHIMIOU et coll. [94], au terme de leurs travaux sur Pt/TiO<sub>2</sub> dopé au tungstène (W<sup>6+</sup>), la présence de l'eau n'a pas le même effet sur les deux COV (benzène et acétate d'éthyle) composant le mélange. En mélange, l'eau se conduit en réel inhibiteur pour la conversion de l'acétate d'éthyle en CO<sub>2</sub>, tandis qu'il n'y a pratiquement pas d'effet sur la conversion du benzène. Il est important de signaler que l'eau agit comme un inhibiteur dans le cas de l'oxydation simple du benzène et de l'éthylacétate. L'eau fait passer le  $T_{90}$  (température pour laquelle 90% du réactif sont convertis) de la réaction d'oxydation du benzène de 160 à 180°C, alors que l'acétate d'éthyle fait passer cette température de 160 à 215°C.

Par contre, dans le cas de l'oxydation du chlorobenzène, l'ajout d'eau améliore sa destruction et diminue la formation de sous-produits [100]. L'effet de l'eau sur l'oxydation de COV dépend aussi de la température de réaction et du catalyseur. Ainsi, TSOU et coll. [95] ont montré que l'eau influait sur la conversion en CO<sub>2</sub> de la méthylisobutylcétone (MIBK) suivant la température sur un catalyseur zéolithique au platine (0.16Pt/HFAU) tandis qu'aucun effet n'était observé sur un catalyseur au palladium.

LAHOUSSE et coll. [106] lors de leurs travaux menés sur l'oxydation d'un mélange (l'acétate d'éthyle et hexane) sur un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub>, montrent un effet promoteur de l'eau. En effet la présence de l'eau améliore la conversion de l'acétate d'éthyle (40°C de moins requis pour la même conversion en absence d'eau). Par contre la quantité de produits d'oxydation partielle détectée par chromatographie croît (traces d'éthanol et d'acide acétique suggérant une hydrolyse de l'acétate d'éthyle).

Un effet promoteur de l'eau est aussi mis en évidence dans les travaux de MARECOT et coll. [70]. Lorsque le catalyseur est préparé à partir d'un précurseur de Pt chloré (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), la présence d'eau a un effet bénéfique pour l'oxydation du propane et du propène.

#### **1.2.4.4. Effet du support**

L'effet du support a également été considéré comme un facteur à influencer sur l'activité de catalyseurs supportés des métaux nobles. PAPAETHIMIOU et coll. [101] ont étudié l'effet du support sur la dispersion et ainsi sur le nombre de rotation en utilisant le platine et le palladium. Les études ont été effectuées sur différents types d'alumine :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<1m<sup>2</sup>),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100m<sup>2</sup>),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (160m<sup>2</sup>). Les résultats montrent que plus la surface spécifique du support est faible, plus la dispersion est faible.

PENG et coll. [50] ont montré la supériorité du platine supporté sur TiO<sub>2</sub> par rapport à d'autres supports utilisés tels : SiO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> et Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> pour l'oxydation du HCHO. Cette performance catalytique n'est pas liée à la surface du support mais également à la dispersion du métal.

Les propriétés acido-basiques du support influencent aussi l'activité du catalyseur. PAPAETHIMIOU et coll. [107] ont mis en évidence ce paramètre dans leurs travaux portant sur l'oxydation d'acétate d'éthyle sur catalyseurs à base de platine. En comparant deux supports : du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{TiO}_2$  dopée au tungstène ( $\text{TiO}_2 (\text{W}^{6+})$ ) (possédant une plus forte densité de sites acides), ils s'aperçoivent que la réaction se fait à plus basse température sur le catalyseur supporté sur  $\text{TiO}_2 (\text{W}^{6+})$ .

Pour certains auteurs, l'effet de l'hydrophobicité du support joue un rôle déterminant dans l'oxydation des COV. CHUANG et coll. [103] ont comparé les activités de catalyseurs à base de platine supportés sur des supports hydrophobe et hydrophile pour des réactions d'oxydation de COV. Ils remarquent alors que l'oxydation peut être complète à basse température sur les supports hydrophobes. Des résultats similaires ont été obtenus par WU et CHANG [108] lors de l'oxydation du toluène sur des catalyseurs à base de platine supportés sur supports hydrophobes.

Une étude réalisée par SABOUR et coll. [109] basée sur l'oxydation du n-butanol par le platine supporté sur un support hydrophobe (CMI-1) a été entreprise. Un tel support semble être très important pour le traitement des COVs en phase liquide, quand la présence de l'eau est inéluctable.

### **I.3. Les supports catalytiques poreux**

Une des particularités dans le développement de procédés catalytiques hétérogènes est la possibilité de pouvoir extraire aisément le catalyseur du milieu réactionnel, augmenter l'activité et d'affecter la sélectivité en jouant sur les paramètres structuraux du support et de la particule de métal supportée. Les catalyseurs généralement utilisés sont à base de nanoparticules de métaux nobles déposées sur des supports inorganiques de type oxydes métalliques et/ou oxydes mixtes présentant une structure organisée, telles les zéolithes, les silices et alumine mésoporeuses.

Bien que les zéolithes sont largement utilisées en catalyse hétérogène en raison de leurs propriétés intéressantes : surface spécifique importante, taille d'ouvertures homogènes, capacité d'échange d'ions, grande stabilité thermique, capacité

d'adsorption et les propriétés acides [110, 111], leur inconvénient principal résidait dans la taille de leurs ouvertures (solides microporeux), ce qui les rend donc inapplicables à de nombreux cas de procédés industriels. En effet, dans l'industrie du raffinage du pétrole, à cause de la taille limite des pores de zéolithe, les fractions lourdes ne peuvent pas entrer au sein de sa structure pour y subir un craquage.

Pour répondre à ce problème (taille de pore), les chercheurs se sont donc orientés vers la préparation de nouveaux matériaux possédant des ouvertures de taille supérieure et présentent des propriétés remarquables à celles des zéolithes.

### **I.3.1. Généralités sur les solides mésoporeux organisés**

Les silices mésoporeuses organisées, depuis leur découverte au début des années 90, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . [112, 113].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la notion de porosité obtenue en fonction de la taille d'ouverture des pores permet de classer les matériaux en 3 catégories [114]:

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La préparation de solides mésoporeux organisés repose sur l'utilisation d'agents tensioactifs, capables de former en solution aqueuse des assemblages supramoléculaires de type micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques). Après condensation de l'espèce inorganique autour des micelles, la porosité est obtenue par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination. Différentes structures poreuses sont susceptibles d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, température, concentration de l'agent tensioactif...) et de la nature du tensioactif sélectionné.

Les premiers travaux de synthèse des solides mésoporeux organisés ont été réalisés par YANASIGAWA et coll. [112], ces auteurs publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule  $C_xH_{2x+1}N^+(CH_3)_3$  ou  $C_nTMA^+$  avec  $12 < n < 18$ . Ces tensioactifs permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials).

Une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [111, 115]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter).

HUO et coll. [116] rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous) préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [117, 118].

En 1995, TANEV et coll. [119] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires.

BAGSHAW et coll. [120] présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés. En outre, ZHAO et coll. [121] ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux siliciques hautement structurés appartenant à la famille SBA-n : SBA-11 et SBA-12. Ces solides sont obtenus à partir des tensioactifs polyoxyéthylés, alors que les solides SBA-15 et SBA-16 (possédant de pores de taille importante), sont préparés à partir des copolymères à blocs [122].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI [123], FDU [124], KIT [125], TUD [126]. On signale que les noms des matériaux mésoporeux siliciques sont attribués en fonction des auteurs ou des équipes de recherche qui ont conduit leurs synthèses. Ainsi le code CMI est mentionné par le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (CMI) [123].

### **I.3.2. Préparation de matériaux mésoporeux organisés**

Trois constituants principaux interviennent dans la synthèse de matériaux mésoporeux hautement structurés (surfactant ou tensioactif, solvant et la source inorganique).

Le tensioactif, est une molécule amphiphile, présentant une double affinité avec une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) et une partie hydrophile (soluble dans l'eau) reliées entre elles par une liaison covalente. En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives existant entre leur partie hydrophobe et la phase aqueuse. Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution aqueuse entraînant la formation de micelles. Celles-ci se forment spontanément à partir d'une certaine concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC). La CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend de la température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau. L'architecture d'une micelle en milieu aqueux est telle qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les parties hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses".

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée. La forme des micelles dépend également de la température et de la concentration en tensioactif [127].

La mise en contact de précurseurs minéraux poly-condensables (en général des alkoxydes de silicium, d'aluminium, de métaux, de métaux de transition) avec ces micelles entraîne dans certaines conditions de température et de pH, la précipitation d'un solide constitué de parois minérales amorphes et de mésopores au sein desquels se trouvent les micelles.

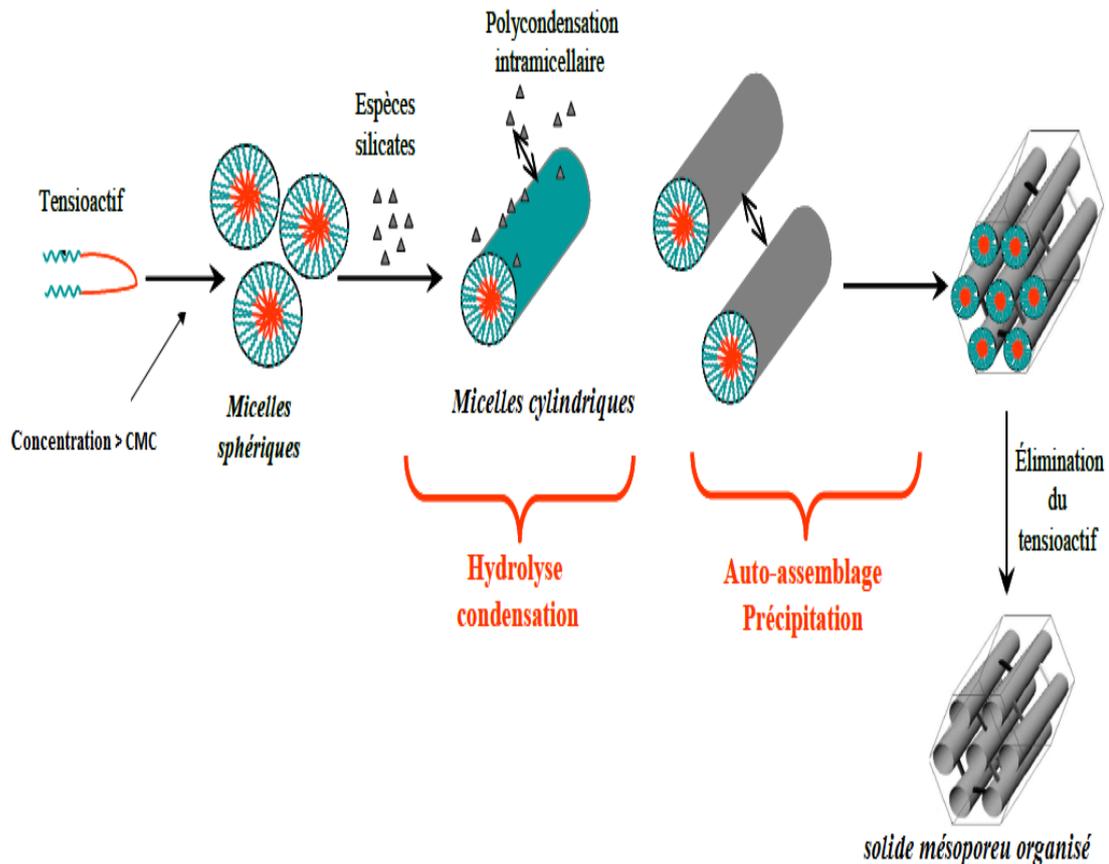


Figure 1.5: Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé

L'obtention de solides mésostructurés nécessite donc des interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif (S) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (I).

Différents types d'interactions mises en jeu entre ces deux phases ont été mis en évidence :

- ❖ **S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>** : Précurseurs anioniques interagissent avec un tensioactif cationique. Ce type d'interaction est souvent proposé pour le mécanisme de formation de silice de type MCM-41, MCM-48, MCM-50 [128].
- ❖ **S<sup>-</sup>I<sup>+</sup>** : Précurseurs cationiques interagissant avec un tensioactif anionique.
- ❖ **S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup>** (avec X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ...) ou **S<sup>-</sup>M<sup>+</sup>I<sup>-</sup>** (avec M<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>...) : Condensation de l'espèce inorganique en présence de molécules de tensioactifs de même charge. Il est alors nécessaire d'avoir en solution des contre ions (X<sup>-</sup> ou M<sup>+</sup>)

de charge opposée. Mécanisme proposé pour les échantillons de type FSM [129].

- ❖ Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion :  $(S^0H^+)(X^-)$ . Mécanisme proposé pour les échantillons de type SBA-11, SBA-12, SBA-15, SBA-16. [122, 130]
- ❖  $S^0I^0$  : Utilisation de tensioactifs neutres (amines primaires  $C_nH_{2n+1}NH_2$ ,  $n = 8$  à  $18$ ) en présence d'une source organique de silice (TEOS) [119]. Matériaux de la famille MSU / HMS.

### **I.3.3. Ajustement de la taille des pores et de l'épaisseur des parois d'un matériau mésoporeux**

Les performances en catalyse des solides mésoporeux dépendent directement de leurs caractéristiques texturales et de porosité : taille de pores, volume poreux, et surface spécifique. Ces paramètres sont déterminés par les conditions de synthèse.

- L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne permet de contrôler et d'ajuster la taille des pores [129].
- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, on utilise dans certains cas un agent organique auxiliaire ou agent de gonflement, généralement un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, qui va se loger au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et entraîner une augmentation sensible de la taille de celles-ci (le 1, 3,5-triméthylbenzène (mesitylène) est un agent gonflant particulièrement efficace pour étendre la taille des micelles) [128, 129]. Les agents les plus hydrophobes sont en générale les plus efficaces, alors que ceux dotés des propriétés tensioactives sont susceptibles de déstabiliser la structure.
- Un traitement post-synthèse hydrothermal sur des silices peut également conduire à une augmentation de la taille des mésopores [118, 119].

- L'épaisseur des parois minérales et le degré de condensation des silicates constituent des paramètres déterminants pour la stabilité thermique notamment en présence d'eau [131]. Les épaisseurs de parois peuvent être contrôlées en agissant sur les cinétiques relatives de condensation des silicates et d'agrégation des micelles hybrides au travers du pH et des quantités relatives de silice et de tensioactifs engagées dans la synthèse [132].

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSES

#### **II.1. Introduction**

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux préparés, afin de comprendre leur activité en oxydation de composés organiques volatiles. Certaines techniques apportent des informations sur la composition chimique du matériau telle ICP, absorption atomiques, .... , d'autres sur son aspect à l'échelle macroscopique comme la microscopie électronique en transmission, microscopie à balayage, etc.....

Toutefois, la caractérisation fiable de la structure hexagonale poreuse exige l'utilisation de trois techniques indépendantes et complémentaires : la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse de sorption de gaz (adsorption et désorption) par BET.

#### **II.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction de rayons X, est une technique de caractérisation non destructive, elle permet l'identification des structures cristallographiques et la détermination de la taille des cristallites au sein d'un solide.

Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des matériaux de référence. Les positions et les intensités des raies observées sont comparées à celles données par des fiches références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **II.2.1. Principe**

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation 5) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Equation 2.1}$$

Avec ;

$d_{hkl}$  : distance réticulaire

$\theta$  : angle de Bragg (rad)

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

$n$  : un nombre entier appelé « ordre des raies »

### **II.2.2. Conditions d'analyses**

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre PANalytical « Empyrean » équipé d'un détecteur rapide Xcelerator et d'un passeur d'échantillons 45 positions, piloté par ordinateur (Figure 2.1).

La radiation Cu ( $K_{\alpha}$ ), de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , est obtenue en soumettant une anode de cuivre à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Un monochromateur arrière en graphite est utilisé pour éliminer le rayonnement Cu( $K_{\beta}$ ) et la fluorescence éventuelle.

Les échantillons sont finement broyés et placés sur le porte-échantillon (wafer 911). La poudre est compressée et lissée afin de présenter une surface la plus plane possible. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) et dans le domaine des grands angles (diffraction des phases cristallines de type oxyde). Pour le domaine mésoporeux, le balayage est généralement effectué sur l'intervalle  $0^\circ < 2\theta < 10^\circ$  et dans le cas des grands angles, le domaine angulaire balayé varie de  $20^\circ$  à  $70^\circ$  avec un pas  $\Delta 2\theta$  de  $0,06^\circ$  et un temps d'accumulation de 2 s.

Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel High Score Plus, l'identification des phases cristallines se faisant par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données JCPDS.

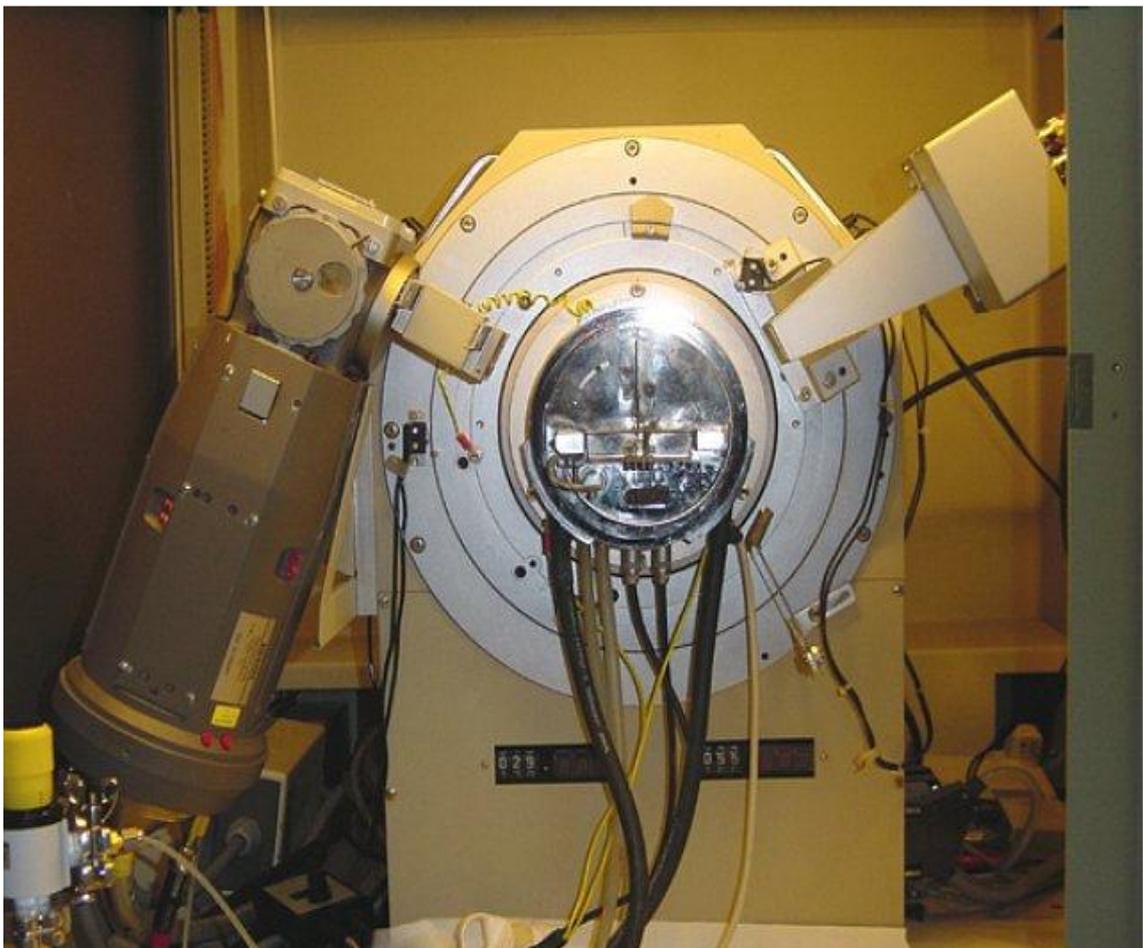


Figure 2.1 : Diffractomètre PANalytical « Empyrean » utilisé pour les analyses DRX des matériaux préparés

### **II.3. Mesure de la surface spécifique**

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse (méthode BJH) et le volume poreux. Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

#### **II.3.1. Principe**

Le principe de cette méthode consiste à évaluer le volume d'azote nécessaire à la formation d'une couche mono moléculaire à la surface du solide. La température d'adsorption est celle de la température de l'azote liquide, soit -196 °C. La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire (pressions relatives allant de 0,05 à 0,35) de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller) :

$$\text{Equation de BET : } \frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation 2.2}$$

Avec :

P : pression de la phase gaz

P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'isotherme.

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide.

V<sub>m</sub> : volume adsorbé d'une monocouche d'adsorbat par gramme de solide.

C : constante décrivant les interactions adsorbant-adsorbat.

Le tracé  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  est une droite de pente  $\frac{C-1}{V_m C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$

On tire les valeurs de V<sub>m</sub>, (le volume occupé par une monocouche d'azote adsorbé) et du coefficient C.

Connaissant la masse de l'échantillon à analyser, la valeur de  $V_m$  calculée permet ensuite de déterminer la surface de la monocouche de gaz adsorbé (en estimant la section d'une molécule adsorbée,  $0.162 \text{ nm}^2$  pour  $\text{N}_2$ ) qui permet à son tour de calculer la surface spécifique du solide à partir de la relation suivante :

$$S = \sigma \frac{V_m N_a}{m V_M} \quad \text{Equation 2.3}$$

Avec ;

$S$  : surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$m$  : masse de l'échantillon à analyser (g).

$V_m$  : Volume de la monocouche ( $\text{m}^3$ ).

$N_a$  = nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ).

$\sigma$  = surface occupée par une molécule d'adsorbat ( $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  pour une molécule d'azote à  $-196^\circ\text{C}$ ).

$V_m$  = Volume molaire de l'azote ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).  $V_m = 22,414 \text{ l}$  (dans les conditions normales de température et de pression).

Le volume poreux total est déterminé directement sur l'isotherme d'adsorption, en convertissant la valeur du volume du gaz adsorbé à  $P/P_0 = 0,97$  (exprimée en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) en volume du liquide ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) selon l'équation suivante :

$$V_{\text{liquide}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} V_{\text{ads}} \quad \text{Equation 2.4}$$

$\rho$  : masse volumique de l'azote se trouvant dans l'état physique mentionné en indice.

$V_{\text{ads}}$  : volume d'azote gaz adsorbé ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

$V_{\text{liquide}}$  : volume d'azote liquide ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption et de désorption. A partir de l'équation de Kelvin (équation 9), il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression  $P$  à un rayon  $r$  de pore (les pores sont supposés cylindriques ouverts aux deux extrémités).

$$\ln \frac{P(r)}{P_0} = \frac{2 \gamma V_m}{RT(r_p - t)} \quad \text{Equation 2.5}$$

Avec

$V_m$  : volume molaire de l'azote liquide.

$\gamma$  : tension superficielle de l'azote liquide

$r_p$  : rayon du pore.

$t$  : épaisseur de la monocouche adsorbée

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température en K.

### **II.3.2. Conditions d'analyse**

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée sur un appareil Micromeritics TriStar 3000 (Figure 2.3). Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 0,1 à 0,2 g, est placée dans une cellule spécifique et prétraitée sous vide pendant 120 min à 250°C pour retirer les molécules adsorbées. Un flux de  $H_2/N_2$  (70/30) est ensuite envoyé dans la cellule, laquelle est alors plongée dans un bain d'azote liquide (-196°C) afin de permettre l'adsorption du diazote sur le matériau. Il en résulte une modification de la composition du mélange gazeux qui, détectée au moyen d'un catharomètre, se traduit par un pic d'adsorption. Par la suite, le bain d'azote est retiré et l'augmentation de la température provoque un pic de désorption d'azote. Ce cycle adsorption/désorption est réalisé à 5 ou 6 reprises. La surface spécifique du matériau ( $S_{BET}$  en  $m^2.g^{-1}$ ) est

calculée automatiquement par le logiciel TriStar 3000, sur la base des hypothèses associées à la méthode BET.



Figure 2.2 : Appareil Micromeritics TriStar 3000 utilisé pour la détermination de la surface BET

#### **II.4. Analyse élémentaire des teneurs métalliques par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)**

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est une méthode physique d'analyse chimique, utilisée pour analyser un grand nombre d'éléments avec de très bonnes limites de détection. Cette technique permet de déterminer les teneurs métalliques des catalyseurs monométalliques et bimétalliques

### **II.4.1. Principe**

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma dans un flux d'un gaz approprié, généralement l'argon. Le plasma, constitué de molécules d'argon ionisées atteint une température de 10 000 K. L'énergie nécessaire au maintien de ce plasma est fournie de manière électromagnétique par la bobine à induction.

Avant le dosage, le catalyseur est placé dans l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés) pour le dissoudre. La solution obtenue est ensuite pulvérisée dans la torche à plasma, et une radiation caractéristique de l'élément à doser est émise. La mesure est quantitative grâce à un étalonnage de l'appareil réalisé par analyse de solution de concentrations connues.

### **II.4.2. Conditions d'analyse**

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre d'émission atomique Perkin Elmer Optima 2000 DV. Le plasma utilisé est un plasma d'argon dont la température s'étend de 6 000 à 10 000 K.

Les solutions étalons, nécessaires à la calibration avant chaque analyse, sont préparées à des concentrations connues par dilution d'une solution référence de différents éléments dans l'eau ultra pure légèrement acidifiée (2% v/v d'acide nitrique)

Le catalyseur dissous en solution aqueuse est nébulisé et injecté dans le plasma, où ses éléments sont atomisés et ionisés à forte température.

Les électrons excités au cours de l'ionisation, émettent, en retournant à leur état fondamental, un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. La lumière (quantité de photon) émise par l'élément recherchée est alors détectée et mesurée par un spectromètre UV-visible, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (échantillon de référence) et analysé dans les mêmes conditions.

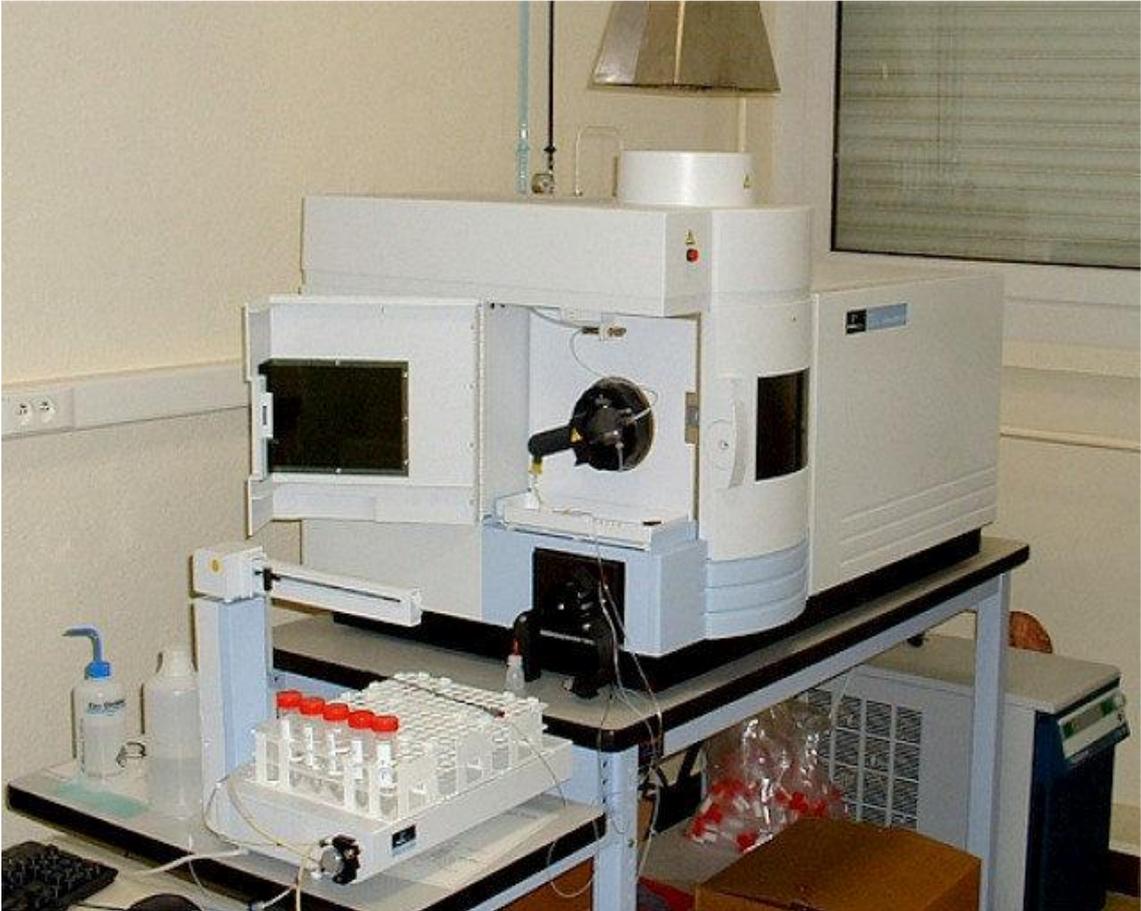


Figure 2.3 : Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

### **II.5. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Bien que la diffraction des rayons X aux bas angles fournit une information quant à la structure globale de l'échantillon. La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique très puissante et souple, permet de visualiser directement de manière locale la structure interne d'une grande variété de matériaux. Cette caractérisation inclut non seulement la prise d'images de la microstructure, mais également l'identification des éléments présents dans le solide par un analyseur (EDX).

### **II.5.1. Principe**

Le principe du microscope électronique est similaire à celui du microscope optique, à l'exception qu'en lieu et place du faisceau lumineux, c'est un faisceau d'électrons qui est concentré sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques.

Le microscope électronique est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles. Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode (filament de LaB<sub>6</sub> chauffé par courant électrique). Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. Le système d'illumination est composé de deux condenseurs et d'un système d'agrandissement d'image.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers un échantillon suffisamment mince pour que celui-ci n'absorbe pas tout le faisceau (épaisseur <100nm). Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise à travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

### **II.5.2. Conditions d'analyses**

Les échantillons ont été analysés sur un appareil JEOL 2100 UHR (Figure 2.5).

Pour l'analyse, la préparation des échantillons consiste à l'inclusion du catalyseur dans une résine, suivie d'une polymérisation à 70°C durant 24 heures, permettant ultérieurement la préparation des coupes d'une épaisseur de 30 à 50 nm, à l'aide d'un couteau en diamant, à une vitesse d'environ 1 mm par seconde. Ces coupes sont ensuite recueillies sur une grille porte objet, constituée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin, transparent aux électrons.

Les clichés réalisés en fond clair permettent de visualiser et de compter les particules métalliques afin d'estimer la taille moyenne sur l'ensemble du catalyseur. Le microscope est également équipé d'un système d'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry), qui permet de mesurer le rayonnement X émis par l'échantillon lors de son interaction avec le

faisceau électronique. La comparaison du rayonnement émis avec une base de données conduit à caractériser les éléments chimiques présents dans l'échantillon.



Figure 2.4 : Microscope électronique à transmission JEOL 2100 UHR utilisé pour réaliser les clichés des matériaux étudiés

## **II.6. Mesure de la dispersion métallique par chimisorption d'hydrogène**

La propriété de certains métaux d'adsorber sélectivement des gaz tels que H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO, a permis de développer les techniques de détermination de la dispersion métallique d'un catalyseur par chimisorption de ces gaz.

La technique de chimisorption permet alors de connaître la dispersion des particules de métal, c'est-à-dire le nombre d'atomes de métal en surface par rapport au nombre total d'atomes de ce métal déposés sur le catalyseur et par la suite leur diamètre moyen. Pour cette étude, le dihydrogène est utilisé comme adsorbat pour les catalyseurs à base de métaux nobles.

La chimisorption d'hydrogène est alors réalisée en supposant qu'un atome d'hydrogène est adsorbé par un atome de métal se trouvant sur la surface du catalyseur ( $H/M_s = 1$ )

La dispersion est définie comme étant la fraction de métal de surface. Il s'agit du rapport entre le nombre d'atomes de métal accessibles et le nombre total d'atomes métalliques contenus dans le catalyseur.

### **II.6.1. Conditions d'analyses**

La chimisorption de H<sub>2</sub> est réalisée par une technique pulsée suivie par chromatographie. L'échantillon de catalyseur (120 mg) prétraité thermiquement est introduit dans un réacteur en U, où il est dégazé sous argon pendant quelques minutes puis réduit in-situ sous hydrogène (30 mL.min<sup>-1</sup>) à sa température de réduction initiale (T=300°C) durant 1 h. Ensuite, pour enlever toutes traces d'hydrogène, l'échantillon est purgé sous argon (30 mL.min<sup>-1</sup>) à cette même température pendant 2 h et enfin refroidi à température ambiante pour les mesures de chimisorption. Des « pulses » de H<sub>2</sub> (12 mL.min<sup>-1</sup>) sont alors injectés sur le catalyseur et la quantité de gaz résiduel est analysée par chromatographie. Le montage utilisé est représenté à la figure 2.5.



Figure 2.5 : Montage utilisé pour la détermination de l'accessibilité métallique par chimisorption de  $H_2$

### **II.6.2. Détermination de l'accessibilité du métal**

L'injection des pulses de  $H_2$  pur (toutes les 2 minutes) par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique jusqu'à saturation du solide : la quantité d'atomes d'hydrogène adsorbée est notée ( $H_{C1}$ ). Après 30 minutes de dégazage sous argon, une seconde série de pulses est effectuée afin de déterminer la quantité d'atomes d'hydrogène chimisorbé réversiblement ( $H_{C2}$ ). La quantité d'hydrogène chimisorbée ( $H_C$ ) est déterminée par la différence  $H_{C1}-H_{C2}$ . Elle correspond, également, au nombre d'atomes métalliques de surface, puisqu'il y a adsorption d'un atome

d'hydrogène par atome de métal, comme indiqué dans l'équation chimique 10, où  $M_s$  représente un site métallique de surface.



A partir de la quantité d'hydrogène chimisorbé (HC), l'accessibilité métallique ou dispersion (D(%)) peut être calculée selon l'équation :

$$D(\%) = 100 \times \frac{H_c}{N_T} \quad \text{Equation 2.7}$$

Où

$H_c$  : la quantité d'hydrogène chimisorbée

$N_T$  : représente le nombre total d'atomes de métal dans l'échantillon, il est calculé selon l'équation :

$$N_T = \frac{X_m \cdot m_{\text{éch}} N_a}{(100 \cdot M_{\text{métal}})} \quad \text{Equation 2.8}$$

Avec :

$X_m$  : la teneur métallique du catalyseur

$M_{\text{métal}}$  : la masse molaire du métal.

$m_{\text{éch}}$  : masse de l'échantillon à étudier.

$N_a$  : nombre d'Avogadro.

### **II.6.3. Calcul de la taille moyenne des particules métalliques**

La taille moyenne des particules métalliques (d) peut être calculée à partir de la dispersion. En reprenant l'hypothèse de HUGUES et coll. [133] selon laquelle la

particule, assimilée à un cube, a une face en contact avec le support et les cinq autres faces exposées, le diamètre des particules est donné par :

$$d(\text{\AA}) = \frac{5 \times 10^6 \times M_{\text{métal}}}{D \times S \times \rho} \quad \text{Equation 2.9}$$

Avec :

D : dispersion (%).

$\rho$  : la masse volumique du métal ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

S : la surface développée par une mole de métal ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ). La valeur de S est égale à 53 626  $\text{m}^2/\text{mol}$  pour le Pt (en supposant que le métal ait une structure cubique face centrée).

## **II.7- Isomérisation du 3,3-diméthyl-1-butène (33DMB1)**

### **II.7.1- Principe**

La molécule modèle d'isomérisation (33DMB1 : 3,3-diméthyl-1-butène) est utilisée pour caractériser uniquement les sites acides de Brønsted. En effet, KEMBALL et coll. [134, 135] ont montré que les sites acides de Lewis ne sont pas impliqués dans cette réaction et que l'isomérisation du 33DMB1 est favorisée par un mécanisme purement protonique [136, 137].

### **II.7.2. Conditions d'analyses**

L'échantillon (100 mg) est introduit dans un réacteur en verre, et calciné in-situ pendant 1 h à 450°C (débit d'air = 60  $\text{mL.min}^{-1}$ ), puis purgé sous azote pendant 15 min. Après ce traitement, la température est réduite à 150°C, 250°C ou 300°C (température de réaction) sous  $\text{N}_2$  (30  $\text{mL.min}^{-1}$ ). La réaction est réalisée sous pression atmosphérique avec un débit de réactif de 15,2  $\text{mmol.h}^{-1}$  et une pression partielle de réactif de 20 kPa.

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme (Alpha Mos PR2100) et d'une colonne Rtx-1 (Restek) (105 m x 0,53 mm x 3,00  $\mu\text{m}$ ). Les produits détectés sont les deux isomères 2,3-diméthyl-1-butène et 2,3-diméthyl-2-butène (Figure 2.6).

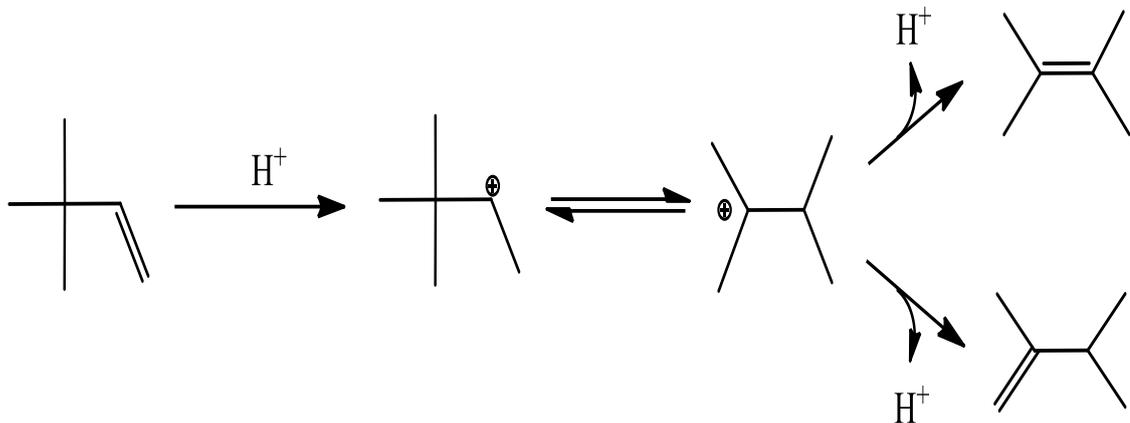


Figure : 2.6 : Mécanisme d'isomérisation du 3,3-diméthylbutène

### **II.7.3- Exploitation des résultats**

Le taux de conversion (X%) est calculé à partir de la relation suivante :

$$X(\%) = 100. \frac{\Sigma \text{Produits}}{\Sigma (\text{Produits} + \text{réactifs})} \quad \text{Equation 2.10}$$

L'activité globale du catalyseur AG ( $\text{mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\text{AG} = \frac{D. X(\%)}{100. m. S} \quad \text{Equation 2.11}$$

Avec :

D : débit de réactif en  $\text{mmol.h}^{-1}$ ,

m : masse de catalyseur en g

S : surface spécifique en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

X(%) : taux de conversion

## II.8. Test d'oxydation des composés organiques volatils (COVs)

Le montage catalytique qui permet d'étudier l'activité des différents catalyseurs préparés, pour l'oxydation totale du n-butanol est illustré dans la figure 2.7.

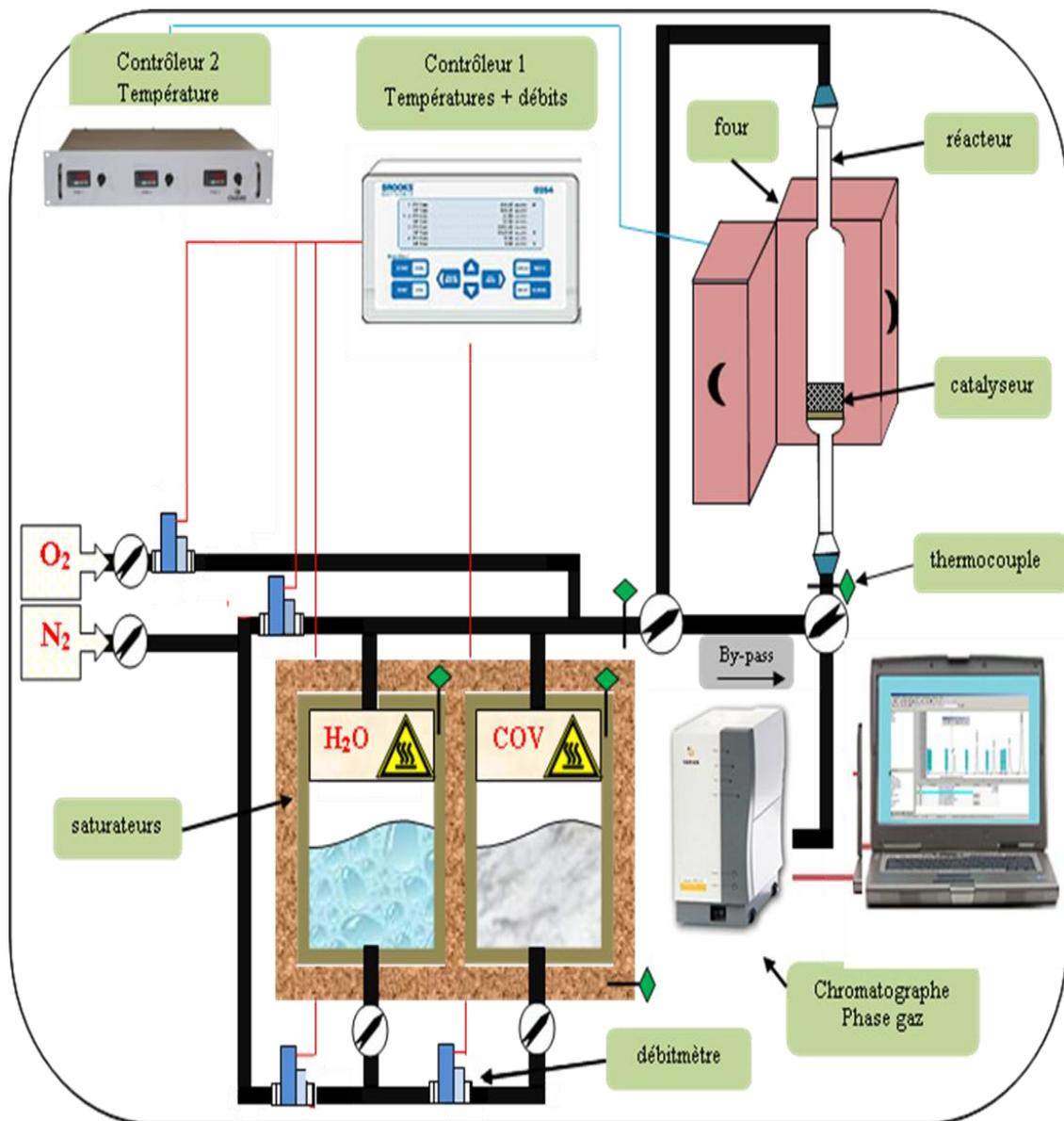


Figure 2.7 : Schéma du montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques en oxydation de COV

### **II.8.1. Description du montage réactionnel**

Le schéma du montage d'oxydation est constitué de différentes sections :

- Deux entrées de gaz, l'une de dioxygène (O<sub>2</sub>) et l'autre de diazote (N<sub>2</sub>)
- Deux saturateurs, enfermés dans une caisse isotherme appelée « boîte chaude ». L'un des saturateurs contient de l'eau et l'autre le composé organique volatile à oxyder. Les deux composés, eau et COV, sont sous forme liquide dans les saturateurs. Grâce à des cordons chauffants enroulés autour des saturateurs, l'eau et le polluant organique sont chauffés à des températures bien définies afin d'avoir des concentrations données de ces deux composés dans la vapeur saturante. Les températures des saturateurs sont déterminées grâce aux courbes de pression vapeur de l'eau et du COV étudié. Les mesures sont faites à pression atmosphérique. L'intérieur de la boîte chaude est en permanence chauffé à 70°C afin de conserver la chaleur au niveau des saturateurs
- Un four vertical, dans lequel est placé un réacteur en verre Pyrex contenant le catalyseur. Le long de la paroi externe du réacteur un puits thermométrique est fixé, à l'intérieur duquel plonge un thermocouple.
- Les températures du four sont contrôlées par le contrôleur 2. Les autres températures et tous les débits sont contrôlés par le contrôleur 1. Les contrôleurs peuvent être gérés manuellement ou par un logiciel.
- Plusieurs débitmètres et thermocouples permettant de vérifier et de fixer les débits et les températures sur tout le montage
- Des lignes en inox à travers lesquelles circule le flux réactionnel sont chauffées par des cordons chauffants, pour prévenir une éventuelle condensation de l'eau et du COV. En sortie de la boîte chaude, les cordons chauffants sont à 110°C jusqu'au four. A la sortie du four, la ligne est chauffée à 120°C jusqu'à un micro Chromatographe Phase Gaz (CPG) placé à la fin de montage. Une ligne « by-pass » allant directement de la boîte chaude du micro CPG a été prévue afin de vérifier les concentrations exactes d'eau et de polluant à la sortie de la boîte chaude avant toute expérience. Cette ligne est chauffée à 110°C.
- Un micro Chromatographe Phase Gaz (CPG) CP -4900 version 2 canaux (Agilent). Ce chromatographe est doté de deux colonnes munies d'un

détecteur TCD, une colonne 5-CB de 6 m de long et de 0,15 mm de diamètre et une colonne Porapak Q (PPQ) de 10 m de long et de 0,25 mm de diamètre. Il est piloté par le logiciel Galaxie.

### **II.8.2. Fonctionnement du montage d'oxydation**

Les réactions sont effectuées en phase gaz dans un réacteur en verre Pyrex à lit fixe à pression atmosphérique. Le catalyseur est placé dans le réacteur, ce dernier est introduit dans un four tubulaire dont on peut contrôler la température.

Pour le test d'oxydation du n-butanol (COV<sub>s</sub> liquides dans les conditions normales de pression et de température), un système d'injection basé sur le principe du saturateur a été utilisé. L'objectif de ce système est de travailler dans des conditions proches de la réalité c'est-à-dire à des faibles concentrations en COV (proches de celles des émissions industrielles) et à un débit relativement élevé.

Au cours du test, un débit bien défini de diazote est envoyé vers chaque saturateur afin d'entraîner une quantité exacte de chaque composé (eau et COV). Le saturateur se trouve dans un four, permettant de contrôler la quantité de COV et eau diffusé. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV et par suite une plus grande quantité de produit diffusé. Le produit diffusé (eau + COV) est mélangé au gaz porteur (air reconstitué) (un mélange de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Le rapport N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est donc égal à 80/20). Le flux d'air chargé en COV a été fixé à 70 mL.min<sup>-1</sup>.

La proportion d'eau souhaitée dans le mélange réactionnel est de 3%. Le mélange réactionnel ainsi formé est entraîné vers le four où la réaction se fait en présence du catalyseur. En sortie de réacteur, les produits de réaction sont analysés par le chromatographe. Les chromatogrammes sont récupérés et traités à l'aide du logiciel Galaxie.

Afin d'expliquer la méthode de calcul du débit de N<sub>2</sub> vers chaque saturateur, prenons comme exemple le saturateur d'eau.

Une calibration préalable pour l'eau a été effectuée afin de déterminer en fonction de la température du saturateur la quantité de l'eau diffusée par unité de temps. Pour cela, le débit de H<sub>2</sub>O par minute est mesuré à différentes températures.

La courbe de tension vapeur de l'eau (Figure 2.8) permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de H<sub>2</sub>O diffusée par minute.

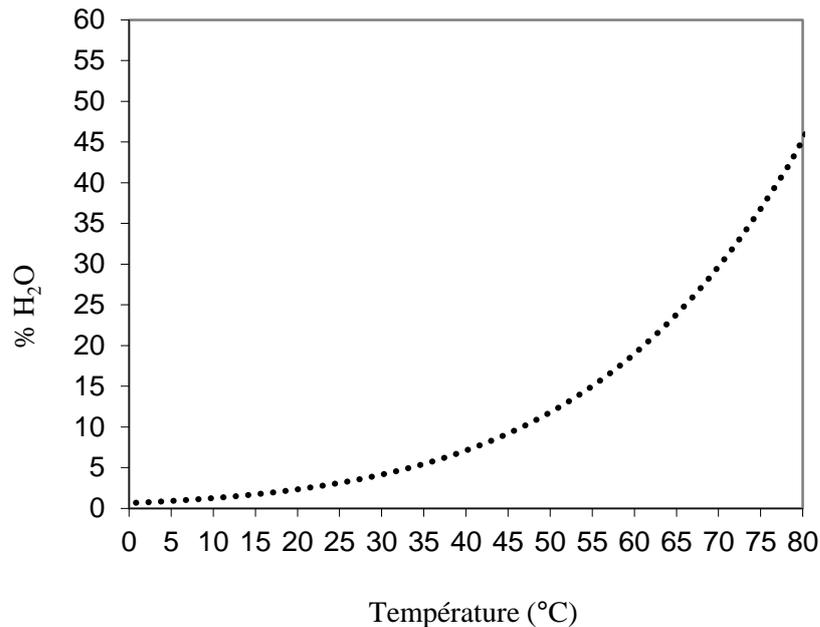


Figure 2.8 : Courbe de tension de vapeur de l'eau

En fixant le débit total du flux réactionnel à 70 mL.min<sup>-1</sup>, le débit d'eau à la sortie du saturateur d'eau doit être égal à  $70 \times 3/100 = 2,1$  mL.min<sup>-1</sup> (3% du débit total). La courbe de tension vapeur de l'eau (Figure 2.8) informe qu'en chauffant le saturateur à 47°C, la vapeur d'eau représenterait 10% du mélange (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O), donc un débit de ce mélange s'élevant à 21 mL.min<sup>-1</sup>. Le débit de N<sub>2</sub> à envoyer vers le saturateur d'eau serait alors de  $21 - 2,1 = 18,9$  mL.min<sup>-1</sup>. Les autres débits ont été calculés de la même manière. La figure 2.9 montre les débits de gaz dans chaque ligne du montage dans le cas de l'étude de l'oxydation du butanol.

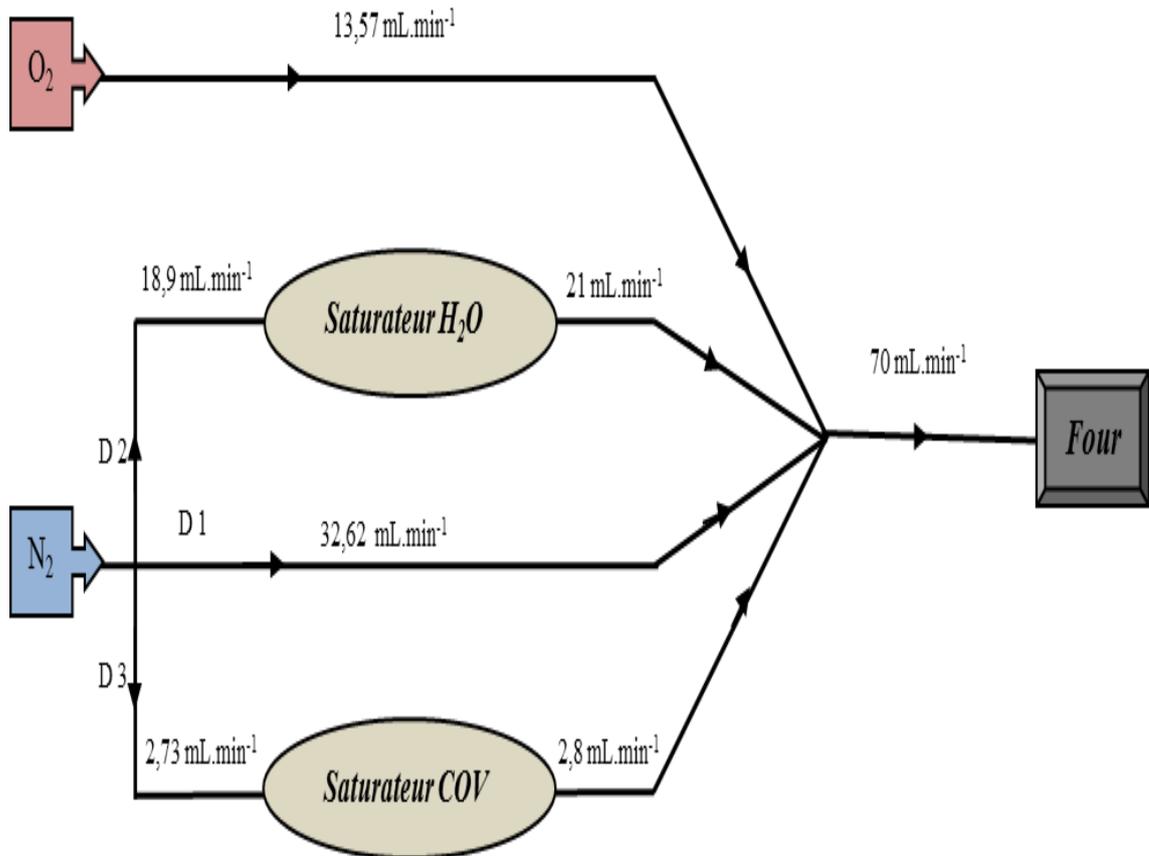


Figure 2.9 : Débits des gaz dans chaque ligne du montage réactionnel : cas de l'oxydation du butanol

### II.8.3. Mise en route d'une réaction d'oxydation

D'une manière générale la mise en route des tests catalytiques s'effectue selon le mode opératoire suivant:

1. Chauffe de toutes les lignes du montage et des saturateurs
2. Lorsque toutes les lignes sont aux bonnes températures, ouverture du débit d'oxygène et du débit D1 d'azote (Figure 2.9)
3. Chauffe du four (montée de température de 0,5°C.min<sup>-1</sup>)
4. Lorsque la température du four dépasse la température la plus haute des saturateurs (47°C pour l'eau et 40°C pour le butanol), ouverture des débits d'azote D2 et D3 (Figure 2.9).

Avant tout début de manipulation il faut s'assurer que les saturateurs sont remplis (au maximum au  $\frac{3}{4}$ ). Il faut en effet laisser assez de place pour la vapeur saturante. Le chromatographe est allumé et les paramètres d'analyse sont chargés avant la mise en route du protocole.

#### **II.8.4. Analyse des produits**

Au cours de la réaction d'oxydation des COV, la phase gazeuse en sortie de réacteur est constituée du COV étudié, d'eau, de dioxygène, diazote, du dioxyde de carbone issu de l'oxydation du composé organique et éventuellement d'autres sous-produits de réaction.

Pour analyser les réactifs et les produits de réaction nous avons utilisé un chromatographe (CG) CP -4900 version 2 canaux (Agilent) doté de deux colonnes, munies d'un détecteur TCD.

Le CO<sub>2</sub> est séparé des autres composés grâce à la colonne Porapak Q (10 m de long et de 0,25 mm de diamètre). Les autres composés sont détectés sur la colonne 5CB (6 m de long et de 0,15 mm de diamètre). La quantification des composés se fait grâce à un étalonnage interne effectué préalablement.

Les conditions d'analyses étaient les suivantes :

- Gaz vecteur : He
- Gaz de référence : He
- température de l'injecteur : 100°C
- température du four : 60°C
- Pression dans les colonnes de la CG : 150 KPa

#### **II.8.5. Exploitation des résultats**

Les tests catalytiques ont été réalisés en montée de température, le taux de conversion du COV ainsi que le rendement en CO<sub>2</sub> seront déterminés pour chaque

injection, une injection correspondant à une température de réaction précise. La réaction étudiée dans le cas de l'oxydation du n-butanol est :



- Le taux de conversion du réactif étudié COV (%) est calculé selon l'équation:

$$\text{COV} (\%) = 100 \times \frac{[\text{COV}]_0 - [\text{COV}]_t}{[\text{COV}]_0} \quad \text{Equation 2.13}$$

Avec:

$[\text{COV}]_0$  : Concentration initiale du COV envoyé vers le réacteur ( avant la réaction).

$[\text{COV}]_t$  : Concentration du COV en sortie de réacteur à l'instant t (pendant la réaction).

COV (%) : Conversion du COV en pourcentage.

- Le taux de conversion en un produit Prod (%) est exprimé comme la quantité du produit formé à un instant t ( $[\text{Prod}]_t$ ) par rapport à la quantité de ce même produit qui se serait formé si la réaction d'oxydation de COV était totale( $[\text{Prod}]_f$ ).

$$\text{Prod} (\%) = 100 \times \frac{[\text{Prod}]_t}{[\text{Prod}]_f} \quad \text{Equation 2.14}$$

Dans le cas de l'oxydation du n-butanol, le taux de conversion en  $\text{CO}_2$ , est calculé selon l'équation :

$$\text{CO}_2 (\%) = 100 \times \frac{[\text{CO}_2]_t}{[\text{CO}_2]_f} \quad \text{Equation 2.15}$$

Avec:

$\text{CO}_2$  (%) : Conversion en  $\text{CO}_2$  en pourcentage

$[\text{CO}_2]_t$  : Concentration en  $\text{CO}_2$  en sortie de réacteur à l'instant  $t$

$[\text{CO}_2]_f$  : Concentration en  $\text{CO}_2$  pour une destruction totale du n-butanol.

(selon l'équation,  $[\text{CO}_2]_f = 4 \times [\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}]_0$ ).

- Le bilan carbone noté BC, est le calcul de la quantité de carbone en sortie de réacteur à un instant  $t$ . Cette valeur doit être la plus proche possible de 100% afin de correspondre au mieux à la quantité de carbone introduite dans le réacteur.

Le bilan carbone instantané est calculé d'après l'équation :

$$\text{BC} (\%) = 100 \times \frac{[\text{COV}]_t + \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{m_i}{n}\right) [\text{Prod}]_i}{[\text{COV}]_0} \quad \text{Equation 2.16}$$

Avec :

$\text{BC}(\%)_t$  : bilan carbone en pourcentage à un instant  $t$

$m_i$  : est le nombre de carbone que compte le produit ( $\text{Prod}_i$ ).

$n$  : le nombre de carbone que compte le COV étudié.

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### **III.1. Introduction**

Nous décrivons dans cette partie la méthode de préparation des solides mésoporeux siliciques de type CMI-1, SBA-15, Fe-SBA-15 ainsi qu'un matériau mésoporeux aluminiques  $Al_2O_3$ , en présence d'un tensioactif non ionique.

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

L'utilisation d'un tensioactif non-ionique comme un agent structurant dans la synthèse de matériaux mésoporeux, est une voie très prometteuse. D'une part, sa biodégradabilité, sa toxicité moindre, et d'autre part, le surfactant est très aisément éliminable à la fin de la préparation : les interactions engagées entre le surfactant et le réseau inorganique sont de type pont d'hydrogène. De ce fait, il est également possible de le récupérer et de le réutiliser encore une fois après sa purification.

Le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés est illustré dans le schéma suivant :

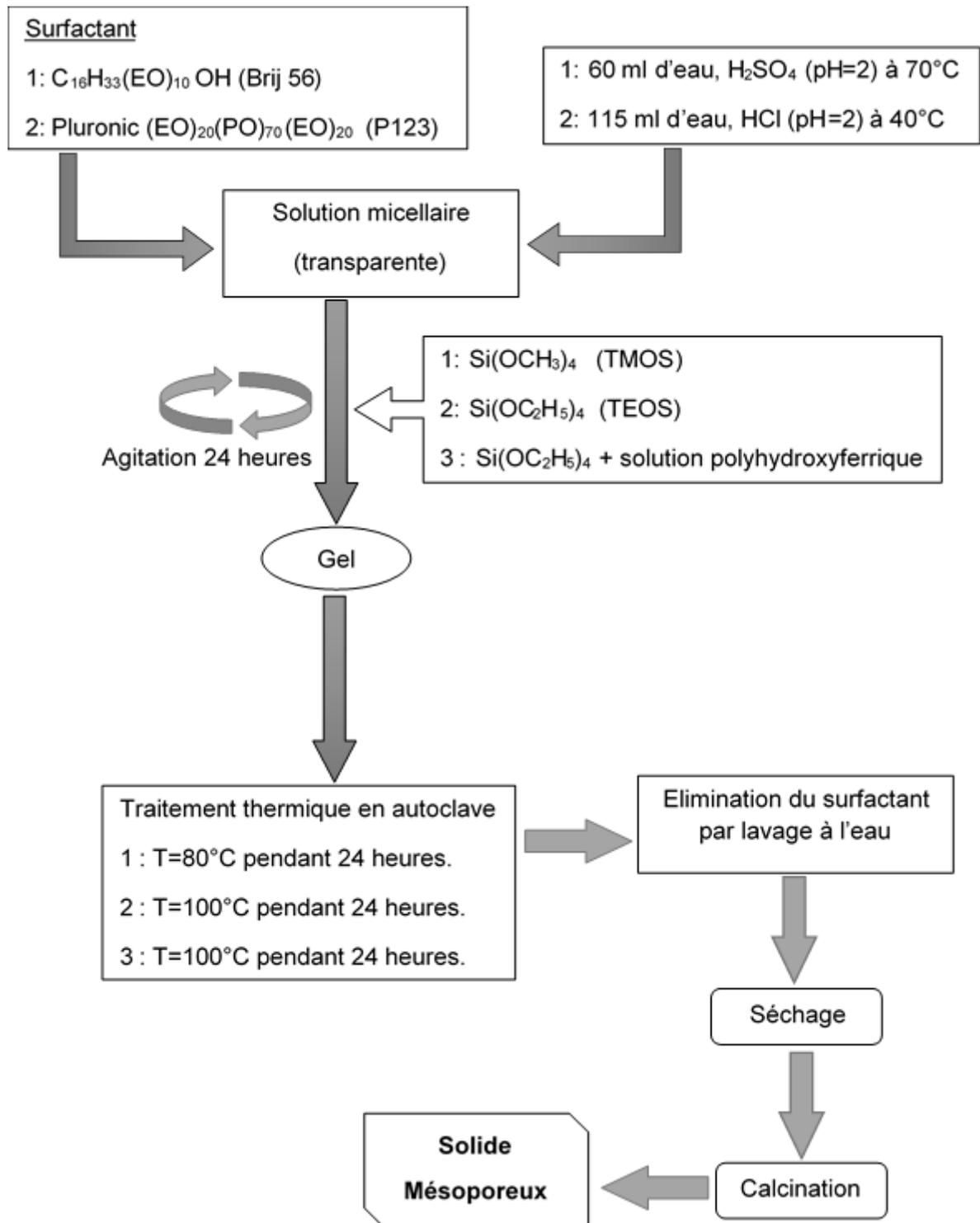


Figure 3.1 : schéma représentatif du protocole de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés

1 : procédure de synthèse de CMI-1.

2 : procédure de synthèse de SBA-15.

3 : procédure de synthèse de Fe-SBA-15.

## **III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux simples**

### **(SBA-15, CMI-1 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

#### **III.2.1 synthèse de silice mésoporeuse de type SBA-15**

Les silices SBA-15 sont préparées en présence d'un tensioactif non ionique : un copolymère tri-blocs (Pluronic (P123)). Lors de leur formation, l'hydrolyse et la condensation de la source de silice (tétraéthylorthosilicate, TEOS) en milieu très acide (au-dessous du point isoélectrique de la silice ( $\text{pH} \leq 2$ ) [138]), génèrent des espèces siliciques chargées positivement ( $\text{I}^+$ ), qui s'organisent autour d'un surfactant non ionique ( $\text{S}^0$ ) selon un mécanisme d'interaction de type  $\text{S}^0/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{I}^+$  [122, 130]. Ces solides présentent un arrangement hexagonal ordonné.

#### **Réactifs utilisés:**

- Source de silice : tétraéthoxysilane ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , noté TEOS ) (98%, Merck).
- Surfactant : Pluronic P123 (copolymère tribloc) de formule  $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ , ou (EO)<sub>20</sub> est un poly-oxyde d'éthylène (pôle le plus hydrophile) et (PO)<sub>70</sub> est un poly-oxyde de propylène (pôle le plus hydrophobe).
- Acide chlorhydrique HCl (32%).

#### **➤ Mode opératoire**

Les solides mésoporeux de type SBA-15 ont été préparés à partir du protocole décrit par ZHAO et ses collaborateurs [130]. 5,0 g de P123 sont dissous dans un mélange de 115 ml d'eau ultra-pure et de 3.5ml d'HCl 32%. La solution est agitée à 40°C pour permettre la dissolution totale du surfactant. Lorsque tout le surfactant est dissout (après environ 3 heures), 13 g de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés. La solution est maintenue à 40°C sous agitation constante pendant 24 heures, puis placée dans une gaine en téflon laquelle est placée dans un autoclave en acier inoxydable pour un vieillissement de 24 h à 100°C. Après vieillissement, le solide

est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée puis séché à 80°C pendant 12 h. Le solide obtenu doit en dernier lieu être soumis à un traitement thermique visant à stabiliser sa structure, éliminer les traces d'humidité et décomposer les différents produits utilisés lors de sa préparation. La calcination est réalisée sous air dans un four à moufles à 550 °C (la rampe d'augmentation de température = 1°C/min), suivi d'un palier pendant 6 heures à la température finale. En effet, KLEITZ et coll. [139] ont montré d'après les analyses thermogravimétriques, que la dégradation des espèces carbonées résiduelles dans la charpente silicique se fait à des températures élevées allant de 300°C à 550°C.

### **III.2.2. synthèse de silice mésoporeuse de type CMI-1**

#### **Réactifs utilisés:**

- Source de silice : Tétraméthoxysilane ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , noté TMOS) (98%, Merck).
- Surfactant : Brij 56 de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{EO})_{10}\text{OH}$
- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  .

#### ➤ **Mode opératoire**

Le protocole de synthèse du matériau CMI-1 conventionnel implique la préparation d'une solution micellaire de surfactant non ionique : le décaoxyéthylène cétyléther ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$  ou  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{EO})_{10}\text{OH}$  : Brij 56) 10% en poids dans 60 ml d'eau bidistillée à 70°C pendant 3h sous agitation (300 tours par minute). La valeur du pH du mélange est ajustée à 2 par l'ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [123].

Ensuite, le tétraméthoxysilane [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , TMOS], la source de silice, est ajoutée goutte à goutte à la solution. Après 24 heures d'agitation, le gel obtenu est versé dans une gaine en téflon laquelle est placée dans un autoclave en acier inoxydable pour y subir un traitement thermique de 1 jour à 80°C dans des conditions statiques.

Ce traitement sous autoclave garantit l'homogénéité de la température et de la pression du mélange.

Le gel obtenu après traitement thermique est ensuite lavé avec de l'eau distillée afin d'éliminer le tensioactif des pores du matériau (étant donné que l'avantage de l'utilisation du surfactant non-ionique réside dans ses interactions plus faibles avec le réseau silicaté permettant une élimination aisée par lavage).

Après séchage, le solide subit une calcination à 550°C avec une montée de température de 1°C/min, suivi d'un palier pendant 6 heures à la température finale, afin de stabiliser la structure et s'assurer que tout le surfactant a bien été éliminé des canaux du solide.

### **III.2.3. Synthèse de l'alumine mésoporeuse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les études dans la littérature traitant la préparation des matériaux mésoporeux aluminiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sont beaucoup plus rares que celles décrivant la synthèse de leurs analogues siliciques. En effet, contrairement au cas des solides mésoporeux silicique, la synthèse d'alumine mésoporeuse est nettement plus difficile car l'alumine s'hydrolyse très rapidement, nécessitant la plupart du temps des conditions plus strictes de synthèse afin de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs aluminiques en présence du tensioactif [140,141].

Sur la base des résultats présentés dans la littérature, deux voies de synthèse d'alumines mésoporeuses sont possibles :

- Synthèse en milieu aqueux
- Synthèse en milieu organique

Dans le cas des préparations d'alumines mésoporeuses en solvant organique, le processus d'hydrolyse-condensation est mieux contrôlé qu'en milieu aqueux, impliquant ainsi l'obtention des solides mésoporeux, stables thermiquement et possèdent de grande surface spécifique [140,141].

### **Protocole de synthèse d'alumine mésoporeuse**

L'alumine mésoporeuse a été synthétisée en suivant le protocole décrit par YUAN et coll. [142]. Ce mode de synthèse implique la méthode (sol-gel) basée sur l'auto-assemblage par évaporation du solvant, avec utilisation du P123 (copolymère tri-blocs) comme agent structurant dans une solution acidifiée d'éthanol. L'isopropoxyde d'aluminium est utilisé comme source d'aluminium, alors que l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) permet l'apport d'eau et agit comme contrôleur d'hydrolyse.

#### **Réactifs utilisés:**

- Source d'aluminium : isopropoxyde d'aluminium ( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ ) (98% Sigma Aldrich)
- Surfactant : Pluronic P123 (copolymère tribloc)
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (70%).
- Ethanol (99%).

#### **➤ Mode opératoire**

La synthèse se fait par la dissolution de 7.5g de P123 dans 150ml d'éthanol avec 11ml de  $\text{HNO}_3$  (70%), le mélange est mis sous agitation à température ambiante. Après la dissolution complète de P123, une quantité de 30.75g d'isopropoxyde d'aluminium est ajoutée. On laisse le mélange sous agitation pendant 5h. L'élimination du solvant se fait par séchage dans une étuve à 60°C pendant 2 à 5 jours. Le gel obtenu est calciné à 600°C avec une montée de température de 1°C/min, suivi d'un palier pendant 6h à la température finale. Il est à noter que l'élimination progressive et lente du solvant permet la préservation de l'organisation du réseau du solide.

### **III.2.4. Caractérisation des matériaux mésoporeux (SBA-15, CMI-1 et $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Les propriétés physiques des matériaux préparés (SBA-15, CMI-1 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été caractérisées à l'aide des techniques suivantes: diffraction des rayons X (DRX), mesure des isothermes d'adsorption d'azote (BET), et microscopie électronique à

transmission (MET). Les mesures sont réalisées sur les matériaux calcinés, complètement débarrassés de la phase organique de tensioactifs.

### **III.2.4.1 Diffraction des rayons X**

La figure 3.2, représente les diffractogrammes des rayons X aux bas angles ( $1.0^\circ$ - $5.0^\circ$ ) (domaine mésoporeux) des échantillons, SBA15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et CMI-1. L'axe des ordonnées représente l'intensité en unité arbitraire et l'axe des abscisses représente  $2\theta$  (angle en degré).

Le matériau mésoporeux SBA-15 calciné à  $550^\circ\text{C}$  présente un diffractogramme comportant trois pics aux bas angles (figure 3.2 A), un pic étroit et très intense situé aux environs de  $2\theta = 0.98^\circ$ , et deux autres moins intenses localisés aux alentours de  $2\theta = 1.7^\circ$  et  $1.95^\circ$ . Les trois pics observés correspondent respectivement aux réflexions des plans (100), (110) et (200) de la structure hexagonale.

Il est à signaler que la réflexion principale résulte de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires, en fait, il s'agit de la réflexion sur les plans 100 (Figure 3.2). Son intensité ainsi que sa largeur donnera une information sur la régularité de la taille des pores des matériaux préparés. Des réflexions secondaires moins intenses indiquent les distances interréticulaires 110, 200, caractérisant d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux [143].

Pour le matériau aluminique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 3.2 B), le diffractogramme des rayons X aux bas angles témoigne l'organisation hexagonale de ce matériau. En effet, les trois pics caractéristiques : une réflexion principale (100) étroite et très intense ainsi que deux réflexions secondaires (110) et (200) mal résolues (un pic large qui s'étale sur une plage de  $2\theta$  [ $1.3^\circ$  -  $1.9^\circ$ ]) sont toujours présentes.

Le diffractogramme des rayons X correspond au solide silicique mésoporeux de type CMI-1 (Figure 3.2 C), montre une réflexion très intense localisée vers  $2\theta = 2^\circ$ , alors que les deux réflexions secondaires sont mal définies. La présence d'une seule réflexion peut être reliée au défaut d'ordre cristallographique (un matériau présentant des canaux désordonnés). Des constatations similaires (des pics correspondent aux plans (110) et (200) mal détectés) ont été mentionnées par REN

et coll. [144], lors de la caractérisation du matériau de CMI-1, toutefois ces auteurs ont révélé d'après l'analyse par microscopie électronique (MET) que le matériau préparé est partiellement ordonné. En effet, la coexistence des zones ordonnées et désordonnées ont été observée. D'autres auteurs [145] rapportent lors de leur étude portée sur la synthèse d'une structure hexagonale, la formation des solides mésostructurés hautement ordonnés bien que les diffractogrammes aux bas angles ne présentent qu'un seul pic.

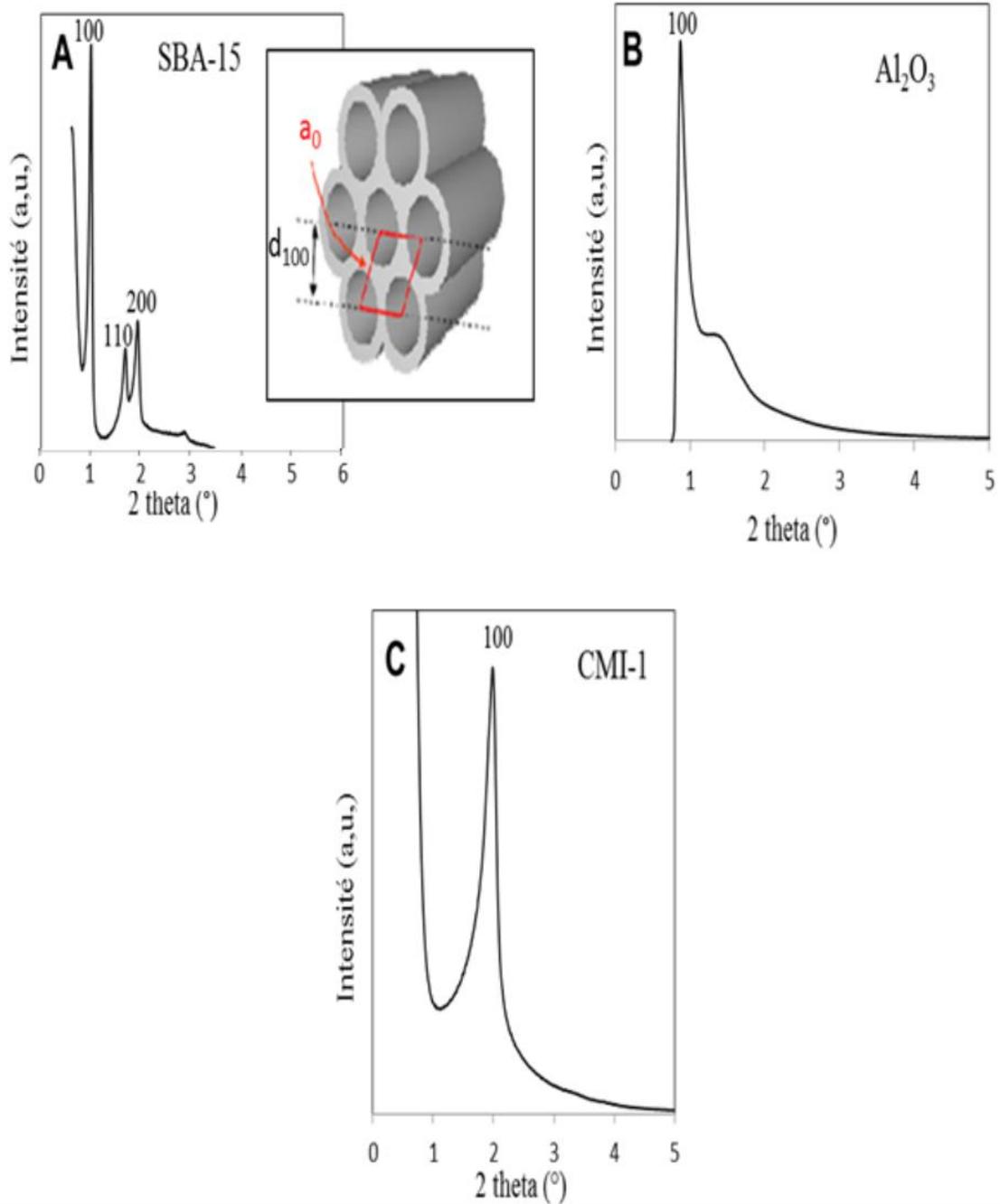


Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons SBA-15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et CMI-1

Le tableau 3.1 rapporte les paramètres structuraux : distance réticulaire  $d_{(100)}$  et paramètre de maille ( $a_0$ ), pour les solides préparés (SBA-15, CMI-1 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Tableau 3.1 : Les paramètres structuraux  $d_{(100)}$  et  $a_0$  déterminés par DRX pour les solides CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Noms	CMI-1	SBA-15	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$d_{(100)}$ (Å)	44	88.6	99.2
$a_0$ (Å)	50.9	102.4	114.5

$a_0$  : paramètre de maille ;  $d_{100}$  : distance réticulaire entre les différents plans (100)

Le paramètre de maille ( $a_0$ ) de la structure, correspond à la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi du matériau. Il est calculé à partir de la distance de répétition donnée par le premier pic à partir de la relation :

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

Sachant que  $d_{100}$  est déterminé par la relation de Bragg:

$$2 d_{100} \sin \theta = n \lambda$$

La détermination de la taille des pores (diamètre poreux) par analyse d'adsorption/désorption d'azote permet par une simple soustraction de connaître l'épaisseur des parois séparant les pores adjacents pour un matériau donné. La détermination de ce paramètre est essentielle dans la caractérisation des matériaux, car il a une influence importante sur leur stabilité. En effet, des parois épaisses confèrent au matériau préparé une meilleure stabilité hydrothermique.

#### **III.2.4.2. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).**

Les propriétés texturales, à savoir la surface spécifique, la taille de pores et le volume poreux peuvent être déterminées par adsorption-désorption d'azote à 77 K. La connaissance de ces caractéristiques est essentielle, étant donné que les

propriétés catalytiques d'un catalyseur hétérogène sont définies par la surface accessible aux sites actifs.

La forme de l'allure d'une isotherme d'adsorption d'azote constitue généralement un excellent indice sur les caractéristiques texturales d'un matériau donné. Elle est significative de la porosité (micro-, méso- ou macroporeux) du solide étudié.

L'isotherme d'adsorption peut être analysée mathématiquement par différentes méthodes permettant d'obtenir les valeurs des propriétés texturales. L'équation de BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET) [146], donne accès aux valeurs de la surface spécifique. Tandis que la méthode de BARRETT, JOYNER et HALENDA (BJH) [147, 148] permet d'obtenir la taille de pores des matrices.

La figure 3.3 présente les isothermes d'adsorption – désorption d'azote et distributions de tailles de pores pour les matériaux mésoporeux préparés : CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

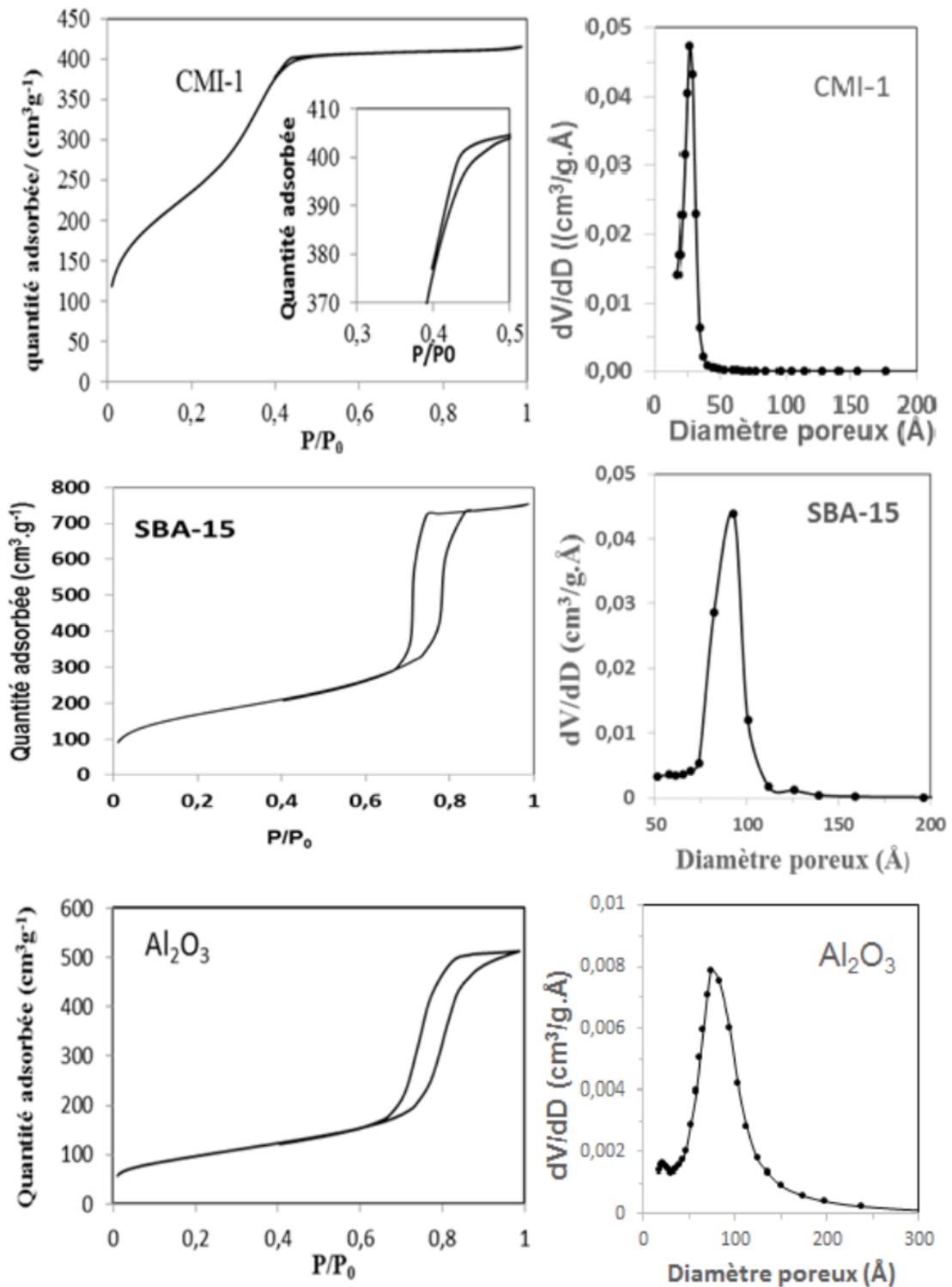


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption – désorption d'azote et distributions de tailles de pores pour les matériaux mésoporeux préparés : CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La figure 3.3, montre que les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les matériaux synthétisés (CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont de type IV. Ce type d'isotherme confirme que ces matériaux appartient à la classe des solides mésoporeux ( $2 \leq \varnothing_{\text{poreux}} \leq 50 \text{ nm}$ ) selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [114]. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations trouvées par la DRX.

Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une boucle d'hystérésis, caractéristique de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores.

Différentes formes de la boucle d'hystérésis peuvent être rencontrées dans les matériaux poreux comme illustrées dans la figure 3.4 [148].

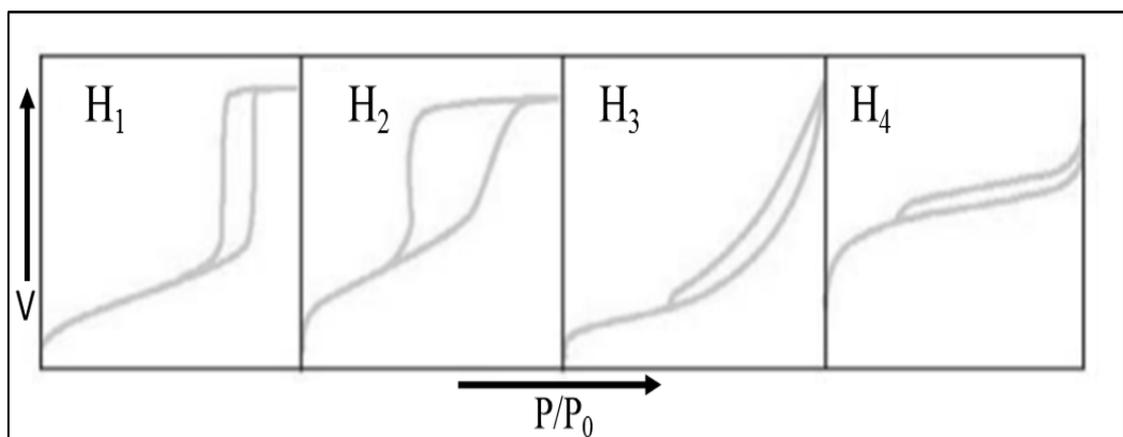


Figure 3.4: Classification par l'IUPAC [148] des différentes boucles d'hystérésis observées pour les matériaux poreux.

Pour les matériaux préparés, le saut de condensation capillaire est très prononcé, indiquant la présence de pores de taille uniforme. En effet, les distributions de taille de pores pour les trois matériaux sont étroites dont les maxima sont centrés dans le domaine mésoporeux : 26 Å, 77 Å et 84 Å respectivement pour CMI-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et SBA-15. Il est à remarquer pour les matériaux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et SBA-15) préparés en présence du surfactant P123 (utilisé comme agent structurant), le saut de condensation capillaire est décalé vers des valeurs de pression relative plus élevées (0.7 à 0.8), indiquant la formation des pores de taille plus grande.

Les isothermes d'adsorption illustrées dans la figure 3.3, montrent aussi la présence d'une boucle d'hystérésis de type H<sub>1</sub>. La forme de cette hystérésis est caractérisée par des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales, ce qui témoigne la présence des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités [148].

L'épaisseur des parois ( $e$ ) séparant les pores peut à ce moment être calculée par une simple opération en soustrayant le diamètre poreux ( $\emptyset$ ) du paramètre de maille  $a_0$  :

$$(e = \emptyset - a_0)$$

Le tableau 3.2 reprend les valeurs du paramètre de maille déterminées par DRX et présente les différentes propriétés texturales obtenues par BET (surface spécifique, taille de pores,....etc).

Tableau 3.2 : Propriétés texturales pour les solides mésoporeux préparés

Noms	CMI-1	SBA-15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	846	601	180
a <sub>0</sub> (Å)	50.9	102.4	114.5
∅ (Å)	26	84	77
V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.64	1.15	0.53
e (Å)	24.9	18.4	37.5

a<sub>0</sub> : paramètre de maille ; S<sub>BET</sub> : surface spécifique BET; ∅: diamètre des pores ;  
V<sub>P</sub> : volume poreux ; e : épaisseur des parois.

D'après les résultats présentés au tableau 3.2, la surface spécifique développée par le matériau à base d'alumine est beaucoup plus petite que celle obtenue par les matériaux à base de silice. La surface spécifique de SBA-15 est de 601 m<sup>2</sup>/g. Elle est comparable à celle présentée dans la synthèse de ZHAO et coll. [122] qui était de 690 m<sup>2</sup>/g, par contre le CMI-1 présente une surface spécifique élevée. Cela

pourrait s'expliquer par le fait que la synthèse de CMI-1 implique l'utilisation d'un tensioactif de taille inférieure que celle de P123 (agent tensioactif employé pour la synthèse de SBA-15), assure une taille de pores plus faibles et donc une surface spécifiques relativement plus élevée.

Le diamètre poreux des solides préparés est de l'ordre de 26 Å, 84 Å et 77 Å respectivement pour CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tableau 3.3), ce paramètre montre clairement l'appartenance de ces matériaux à la famille des solides mésoporeux.

Dans la partie concernant l'épaisseur des parois des solides préparés, et d'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on peut constater que les matériaux synthétisés possèdent des parois relativement épaisses constituant l'un des paramètres déterminants leurs stabilités thermiques.

#### **III.2.4.3. Microscopie électronique à transmission**

La morphologie des solides synthétisés (SBA-15 et CMI-1) a été observée par Microscopie Électronique à Transmission (MET). La figure 3.5 représente un cliché MET obtenu pour les deux matériaux.

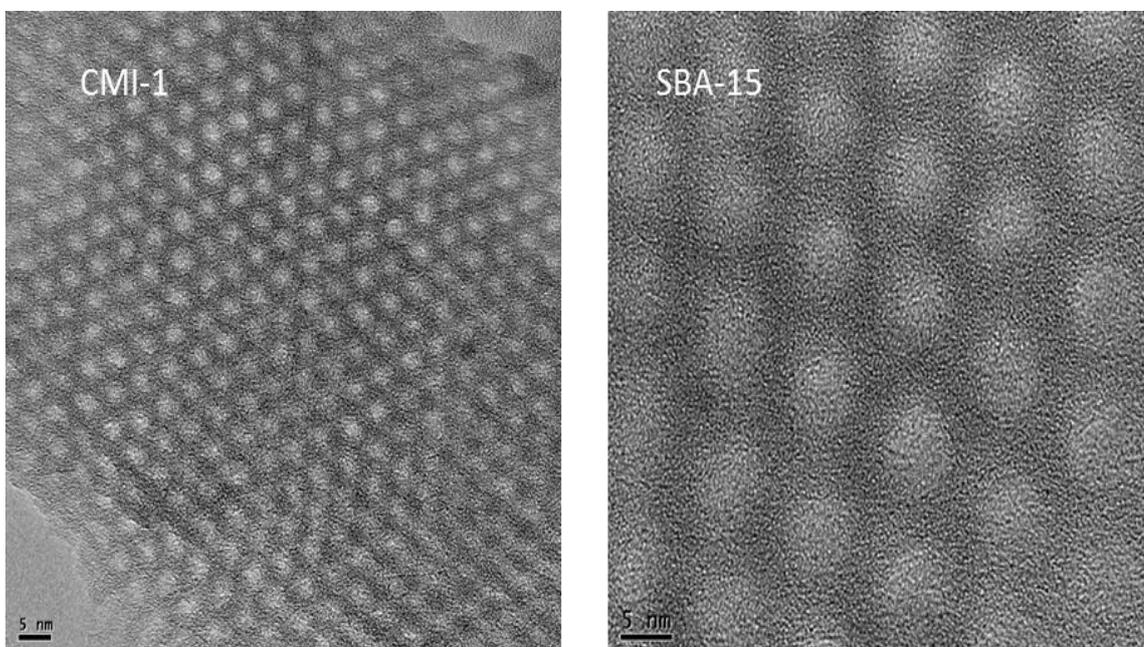


Figure 3.5 : Cliché de microscopie électronique à transmission des matériaux mésoporeux de type CMI-1 et SBA-15.

Sur la figure 3.5, on observe que les deux solides possèdent un arrangement parallèle des canaux mésoporeux, séparés par des murs (contraste foncé) de quelques nanomètres selon une symétrie hexagonale (la présence de la structure en nids d'abeille). Les clichés montrent bien que les nids d'abeilles du matériau SBA-15 sont de tailles plus grandes que ceux du solide CMI-1, cette constatation confirme les résultats trouvés par diffraction de rayons X aux bas angles et ceux obtenus par adsorption d'azote (BET).

Les observations directes par le MET sont une preuve directe que les matériaux préparés possèdent des structures mésoporeuses très ordonnées avec une meilleure homogénéité au niveau de la taille des pores.

### **III.3. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses contenant du fer**

De nombreuses méthodes de préparation des solides mésoporeux contenant du fer (ferrisilicate) sont citées dans la littérature : la synthèse directe [149], le dépôt chimique en phase vapeur [150], l'échange ionique en phase liquide [151], l'encapsulation ou le greffage de complexes [152], l'imprégnation [153],...etc.

Ces méthodes de préparation conduisent à des différentes espèces de fer, en interaction plus ou moins forte avec le support.

Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi la méthode de synthèse directe, en se basant sur le même mécanisme d'interaction décrit pour la synthèse de SBA-15 ( $S^0/H^+/Cl^-/I^+$ ).

Dans ce type de préparation, le cation métallique est présent dans le gel de synthèse. La méthode consiste à mélanger tous les ingrédients nécessaires pour la synthèse de SBA-15, avec la solution contenant le cation métallique dans un ordre bien défini.

L'analyse des études bibliographiques décrivant les différents protocoles de la préparation de silices mésoporeuses contenant du fer par synthèse directe [154-158], permet de conclure que les modes opératoires sont basés sur le principe

du maintien du fer soluble en solution, soit en le complexant, soit en acidifiant la solution contenant le fer pour éviter sa précipitation dans le milieu de synthèse.

Dans le cas de l'emploi d'un tensioactif neutre comme agent structurant dans la préparation des ferrisilicates, l'équipe de Szostak a montré la nécessité d'empêcher la formation de complexes de fer avec les groupements (amines-N-oxydes) du surfactant. En effet, la coordination des amines avec les espèces fer empêchent la formation du gel ferrisilicates [158].

### **III.3.1. Synthèse directe de silice mésoporeuse de type Fe- SBA-15**

La synthèse de Fe- SBA-15 est réalisée en deux étapes :

**Etape 1** : Préparation d'une solution polyhydroxyferrique (soluble dans le milieu de synthèse).

Le protocole de la préparation de la solution polyhydroxyferrique, consiste à titrer un volume de solution de nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  de concentration 0.43M, avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75M, avec un débit discontinu (goutte à goutte, 5ml/min), et sous une forte agitation afin d'assurer l'homogénéisation de la solution et d'éviter la précipitation du fer, de telle sorte en respectant les conditions suivantes [159]:

- un rapport molaire  $\text{OH}/\text{Fe} = 2$ .
- la concentration finale du métal  $[\text{Fe}]_f = 0.2\text{M}$ .

Le mélange ainsi préparé est laissé au repos (temps de vieillissement) à température ambiante, et à l'abri de la lumière pour éviter la dégradation des polycations du fer).

Le pH du polymère de fer au cours du temps de vieillissement est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.3 : pH du polymère de fer au cours du temps de vieillissement

Temps	1 heure	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours	9 jours
pH	1.91	1.75	1.76	1.79	1.80	1.80	1.80

**Etape 2** : 5,0 g du surfactant (pluronic P123) sont dissous dans un mélange de 115 ml d'H<sub>2</sub>O ultra-pure et de 3,5 ml d'HCl 32%. Ce mélange est porté à 40°C sous agitation. Lorsque tout le surfactant est dissout (après environ 3 heures), 13 g de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés. Une quantité suffisante de la solution polyhydroxyferrique est ajoutée au mélange précédant pour avoir un rapport molaire (Si /Fe =20).

Le mélange est maintenu à 40°C sous agitation constante pendant 24 heures, puis mis dans une boîte en téflon et soumis à un traitement thermique à 100°C pendant 24 heures. Le gel obtenu est lavé à l'eau distillée, séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit et subit une calcination à 500°C avec une montée de température de 1°C/min suivi d'un palier à 500°C pendant 4heures.

### **III.3.2 Caractérisation des solides Fe-SBA-15**

Au cours de la synthèse du solide Fe-SBA-15, le travail dans un milieu acide est l'une des conditions principales exigées pour éviter la précipitation du fer dans le milieu de synthèse. Plusieurs essais d'insertion du fer dans la matrice SBA-15 ont été entrepris.

L'idée de départ était la synthèse d'une solution polyhydroxyferrique  $n[Fe(OH)_2]^+$ , en interaction avec les oxygènes de la source de silice (TEOS) déposée autour des micelles, pour avoir un solide mésoporeux hybride à base de fer et de silice .

Le tableau suivant indique le pH des espèces entrant dans la formation de Fe-SBA-15.

Tableau 3.4 : pH de différentes espèces au cours de la préparation de Fe-SBA-15

Espèce	solution polyhydroxyferrique	solution sol-gel (P123+TEOS)	mélange des deux solutions
pH	1.8	0.5≤	0.6
couleur	Brun	trouble blanc	Jaune

Après le traitement hydrothermal du gel, la filtration montre la lixiviation des ions fer de la charpente silicique. Le produit filtré ne contient pas du fer et seule la mésophase SBA-15 est obtenue (obtention d'un solide blanc et un filtrat coloré).

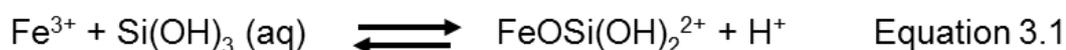
### **III.3.2.1. Analyse élémentaire**

Les résultats d'analyse élémentaire (ICP) du fer dans le solide préparé (Fe-SBA-15), montrent bien sa mauvaise rétention au sein de la charpente silicique. Le tableau 5 indique le pourcentage massique [Fe/(Fe+Si)] avant et après la filtration.

Tableau 3.5 : analyse élémentaire du solide Fe-SBA-15

solide	%massique [Fe/(Fe+Si)]	%massique [Fe/(Fe+Si)]
	Avant la filtration	Après la filtration
Fe-SBA-15	9.04	0.046

Lorsque le gel de silice et les espèces polyhydroxyferrique coexistent dans la solution aqueuse à une valeur de pH inférieur à 1.0, les espèces de fer se trouvent sous leur forme ionique (ions  $\text{Fe}^{3+}$  solubles dans le mélange) à cause de la dégradation des espèces polyhydroxyferrique. Il existait aussi des petites quantités de  $\text{FeOSi}(\text{OH})_2^{2+}$  selon l'équation rapportée dans la littérature [160].



La faible rétention du fer dans la charpente silicique est traduite par la difficulté de formation des liaisons de type Fe-O-Si dans des conditions très acides.

- Effet de l'ajustement de pH

La préparation des catalyseurs hétérogènes nécessite un contrôle rigoureux de l'interaction de l'espèce active avec le support, afin d'assurer une bonne stabilité de cette espèce au sein du solide, pour répondre au problème de désactivation du catalyseur au cours des réactions catalytiques.

Dans la partie en cours, pour surmonter le problème de lixiviation du fer de la charpente silicique, l'ajustement de pH paraît indispensable. Trois solides sont ainsi préparés selon les étapes suivantes:

- ✓ Catalyseur (2 calciné) : l'ajout de la source de silice (TEOS) à la solution micellaire, ajustement de pH à 1.8, puis l'ajout de la solution polyhydroxyferrique, agitation 24 heures, autoclavage, filtration, séchage et calcination.
- ✓ Catalyseur (3 calciné) : l'ajout de TEOS à la solution micellaire, agitation 24 heures, autoclavage, ajustement de pH à 1,8 puis l'ajout de la solution polyhydroxyferrique, agitation une nuit, filtration, séchage et calcination.
- ✓ Catalyseur (6 calciné) : la solution polyhydroxyferrique est ajoutée au mélange initial (TEOS+P123), agitation 24 heures, ajustement de pH à 1.8, autoclavage, séchage et calcination.

Pour conserver la coordinence tétraédrique du fer dans la structure silicique, la température de calcination ne doit pas être trop élevée. En effet, une calcination à haute température des solides préparés ( $T > 550^{\circ}\text{C}$ ) conduit à l'extraction du fer incorporé dans la charpente silicique par son passage à une coordination octaédrique (fer hors-réseau) [161,162].

Le tableau 3.6 montre la teneur du fer résiduel dans les solides préparés après leur calcination.

Tableau 3.6: Analyse élémentaire des solides Fe-SBA-15 après l'ajustement de pH.

Echantillons	%massique [Fe/(Fe+Si)]	
	Avant la filtration	Après la filtration
2 Calciné	9,04	8.63
3 Calciné	9,04	7.98
6 Calciné	9,04	7.50

Après l'ajustement du pH, on observe que le produit filtré (solide rougeâtre), ainsi qu'un filtrat non coloré, montrent la rétention du fer dans les trois solides préparés. Les résultats d'analyse élémentaire (ICP) du fer dans les trois solides après leur calcination (tableau 3.6), confirment la constatation de la bonne rétention du fer au sein de la charpente silicique.

### **III.3.2.2. Diffraction des rayons X**

Aux petits angles, les diffractogrammes de divers solides Fe-SBA-15 calcinés à 500°C sont présentés dans la figure 3.6.

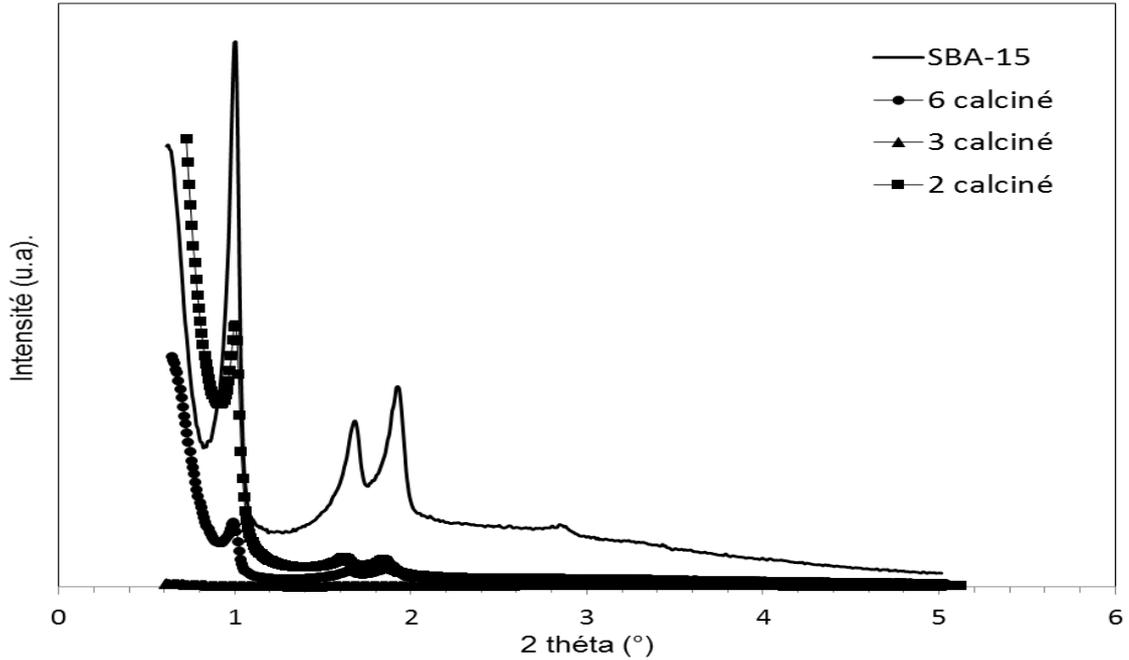
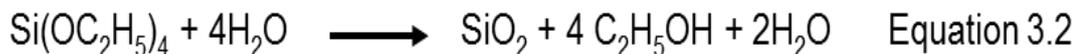


Figure 3.6 : Diffractogramme de rayon X aux petits angles des supports Fe-SBA-15 calcinés à 500°C.

Ces diffractogrammes montrent que la structure poreuse hexagonale des deux solides (2 calciné et 6 calciné) est altérée. Les intensités diminuent mais les trois premiers pics caractéristiques (100), (110) et (200) sont toujours visibles après l'ajustement de pH (avant le traitement thermique du gel) lors de la synthèse directe des supports Fe-SBA-15 (figure 3.6). Il est à signaler que la diminution de l'intensité de la réflexion principale (100) et les réflexions secondaires (100) et (200) est une indication directe que la structure devient moins ordonnée [143].

Dans le cas du solide (3 calciné), on observe la disparition totale des trois pics caractéristiques. Ceci explique que l'organisation du solide est donc totalement dégradée.

Cette dégradation du réseau peut s'expliquer par le fait qu'après l'hydrolyse du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en milieu très acide, conduit après sa condensation et sa polymérisation, à un gel de silice (réseau silicaté) selon l'équation ci-dessous.



L'ajustement du pH (par l'ajout de NaOH) après le traitement thermique du gel de silice (après la formation du réseau silicaté) conduit à l'hydrolyse de ce dernier. En effet, Sayen et ses collaborateurs ont démontré que le traitement en milieu aqueux d'une silice MCM par la soude (NaOH), engendre une perte totale de toute organisation structurale de ce matériau. La détérioration de la structure est caractérisée par l'écrasement spectaculaire du diffractogramme de la silice ainsi traitée [163].

Les diffractogrammes aux larges angles des deux solides (2 calciné et 6 calciné) calcinés à 500°C sont présentés sur la (figure 3 7).

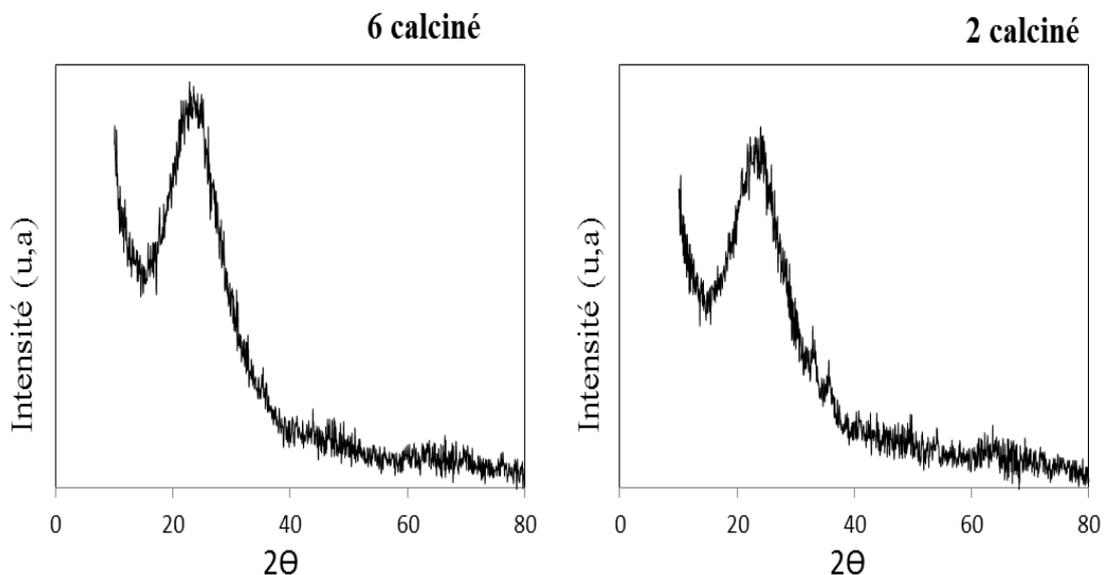


Figure 3.7 : Diffractogramme de rayon X aux larges angles des solides Fe-SBA-15 calcinés à 500°C.

Les diffractogrammes des deux solides (2 calciné et 6 calciné) montrent une large bande étalée sur une plage des valeurs  $2\theta$  comprises entre 20 et 30°, caractérisée la propriété amorphe des parois silicique du solide.

Une série de raies de diffraction :  $2\theta = 33.1, 35.5, 40.3, 49.7, 55.2, 62.7$  (bien identifiée dans le solide (2 calciné) que le solide (6 calciné)). Ces raies de diffraction sont caractéristiques de la phase hématisite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (JCPDS Data file 33-664). La présence d'une raie à 35° indique une phase magnétite de l'oxyde de fer.

### III.3.2.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).

Les mesures d'adsorption- désorption d'azote permettent de sonder la porosité des matériaux et peuvent éventuellement apporter des informations sur l'insertion d'entités de fer dans les pores. Les isothermes d'adsorption d'azote des échantillons (2 calciné, 3 calciné et 6 calciné) sont présentées dans la figure 3.8, et comparées à celle obtenue pour la silice de départ (SBA-15).

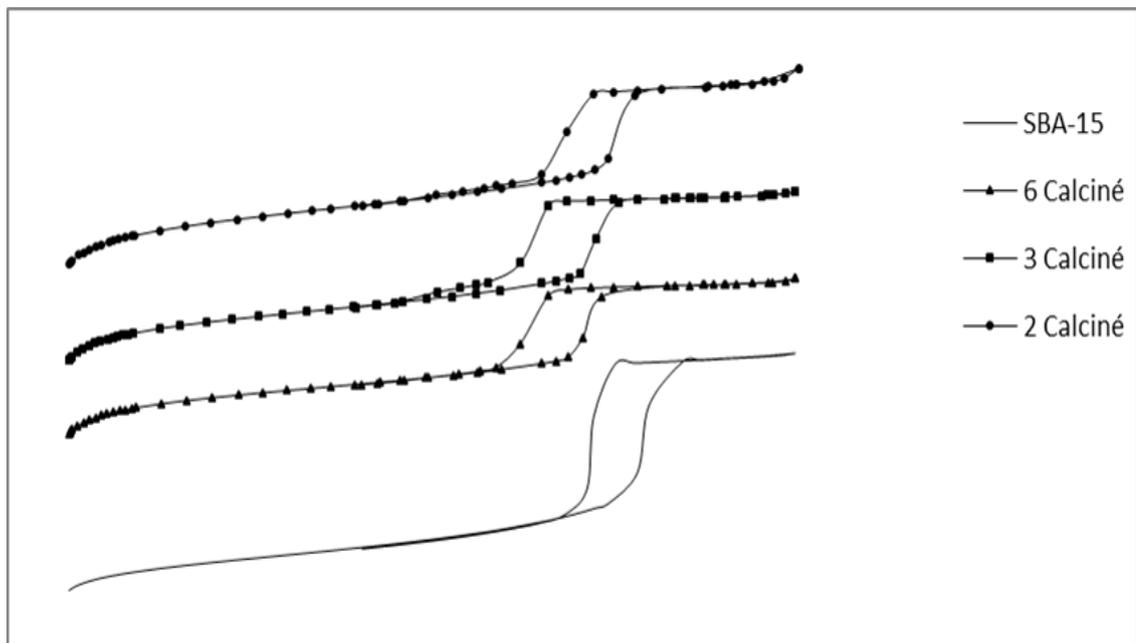


Figure 3.8: isothermes d'adsorption-désorption d'azote de différents catalyseurs préparés.

Les isothermes de tous les solides sont de type IV (selon le classement de l'IUPAC) caractéristiques des matériaux mésoporeux. La boucle d'hystérèse est de type H1, avec un saut de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores n'est pas très prononcé (comparativement au solide SBA-15), indiquant la présence de pores de taille hétérogène. Les caractéristiques texturales des solides préparées sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 3.7 : Caractéristique texturales des solides Fe-SBA-15

Noms	SBA-15	2 calciné	6 calciné	3 calciné
$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	601	985	945	995
$a_0$ (Å)	102.4	115.4	107.5	n.s
$\varnothing$ (Å)	84	58	53	57
$V_{\mu poreux}$ ( $cm^3/g$ )	0.052	0.215	0.237	0.233
$e$ (Å)	18.4	57.4	54.5	-

$a_0$  : paramètre de maille ;  $S_{BET}$  : surface spécifique BET;  $\varnothing$ : diamètre des pores ;

$V_P$  : volume poreux ;  $e$  : épaisseur des parois. n.s : non structuré

D'après le tableau 3.7, on constate que la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), le volume microporeux ( $V_{\mu poreux}$ ) et l'épaisseur des parois ( $e$ ) des solides Fe-SBA-15 (2 calciné, 6 calciné) augmentent. Par contre le diamètre de pore ( $\varnothing$ ) déterminé par la méthode BJH diminue. Ceci peut être expliqué par la présence des espèces (oxyde de fer) au sein des pores et dans les parois siliciques de ces solides.

La modification marquante des propriétés de sorption des solides Fe-SBA-15 est un indice réel de la rétention du fer, mais elle n'apporte pas des confirmations finales de l'insertion du fer dans la charpente silicique. Il semble impossible de conclure d'après la BET si les poly-cations du fer sont insérés dans le réseau silicique formant ainsi un solide hybride à base de fer et de silice ou bien, ils sont simplement encombrés dans les pores.

Les techniques d'analyse, MET et UV-Visible des solides Fe-SBA-15 (2 calciné, 6 calciné et 3 calciné) semblent être utiles pour une caractérisation directe de l'organisation des structures étudiées, ainsi pour renseigner sur l'idée de coordination du fer dans la charpente silicique.

### III.3.2.4. Analyse par UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible de nos solides (2 calciné, 6 calciné et 3 calciné) sont présentés sur la figure 3.9.

Les spectres d'absorption UV-Vis des trois solides montrent des bandes d'absorption situées entre 200 et 400 nm. Ces bandes sont caractéristiques d'une transition électronique d-d entre un cation  $\text{Fe}^{3+}$  et un ligand  $\text{O}^{2-}$ . La première bande d'adsorption située entre 210 et 270nm est attribuée à une transition électronique du cation  $\text{Fe}^{3+}$  dans une coordination tétraédrique  $[\text{FeO}_4]^-$ , cette bande montre clairement la présence du fer dans le réseau de la charpente silicique [164, 165].

La deuxième bande centrée aux alentours de 350 nm est plutôt caractéristique d'une espèce  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement octaédrique (fer extra-réseau) [166, 167].

Dans nos synthèse, lorsque la solution polyhydroxyferrique est ajoutée au mélange initial après l'ajustement de pH (2calciné), les ions de Fer interagies avec les silanols, engendrant des liaisons suffisamment fortes permettant la rétention du fer dans la charpente silicique (bande intense à 250nm). L'atténuation de la bande de 350nm pour le solide (2calciné), montre que la majorité du fer retenu est inséré dans la structure de la charpente.

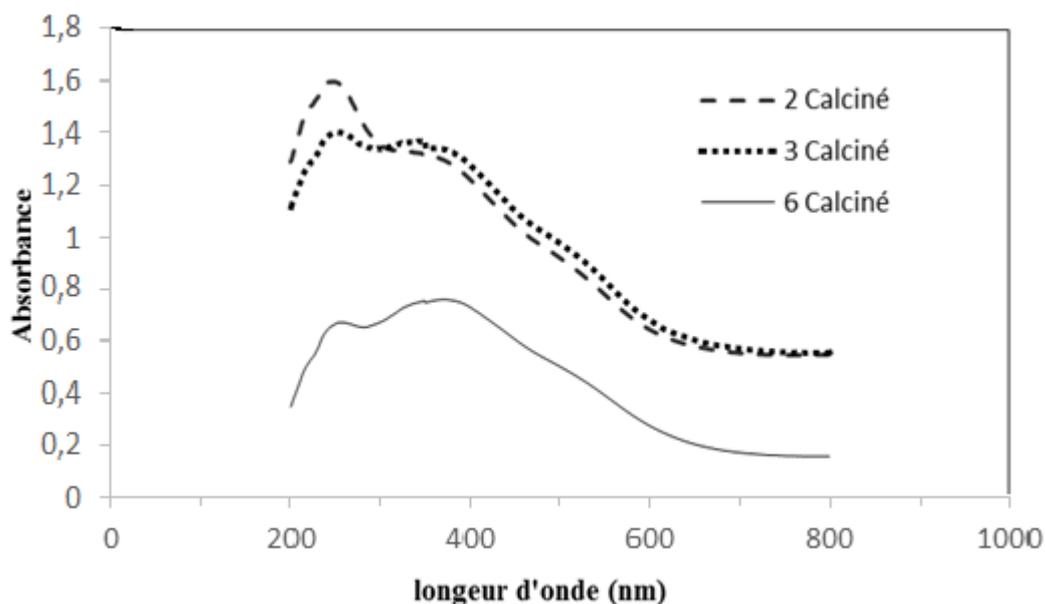


Figure 3.9: UV-Vis des solides de type Fe-SBA-15  
(2 calciné, 6 calciné et 3 calciné)

Pour les solides (3 calciné: solide non structuré) et (6 calciné), on constate que le fer se présente majoritairement en coordination octaédrique (fer extra-réseau).

Dans la synthèse du solide (6 calciné), quand la source du fer (solution polyhydroxyferrique) est ajoutée au mélange initial (TEOS+P123) ayant une valeur de  $\text{pH} \leq 0.5$ , la solution polyhydroxyferrique est solubilisée en formant des cations libres sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces cations peuvent être situés près de l'interface, entre les micelles du surfactant P123 et la source de silice TEOS, sans qu'ils puissent engager des liaisons avec les silanols en formation, toujours à cause du pH fortement acide. C'est pourquoi, si le pH n'est pas ajusté, le solide résultant ne contient pas du fer après le lavage et la filtration. L'ajustement du pH permet la rétention du fer, par la condensation des cations métalliques  $\text{Fe}^{3+}$  qui se trouvent à l'interface avec les silanols en formant des espèces de fer extra-réseau (une bande située entre 300 et 400 nm caractéristique d'une espèce  $\text{Fe}^{3+}$  en environnement octaédrique).

L'absence du fer dans le réseau silicique du solide (6 calciné) et la destruction de la structure poreuse dans le cas du solide (3 calciné), nous a conduits à garder le solide (2 calciné) pour continuer la caractérisation du fer dans la structure mésoporeuse et de tester son efficacité en catalyse pour la réaction d'oxydation des COV (n-butanol).

### **III.3.2.5. Microscopie Électronique à Transmission (MET)**

Les différents clichés de microscopie du solide Fe-SBA-15 (2 calciné) sont présentés dans la figure 3.10.

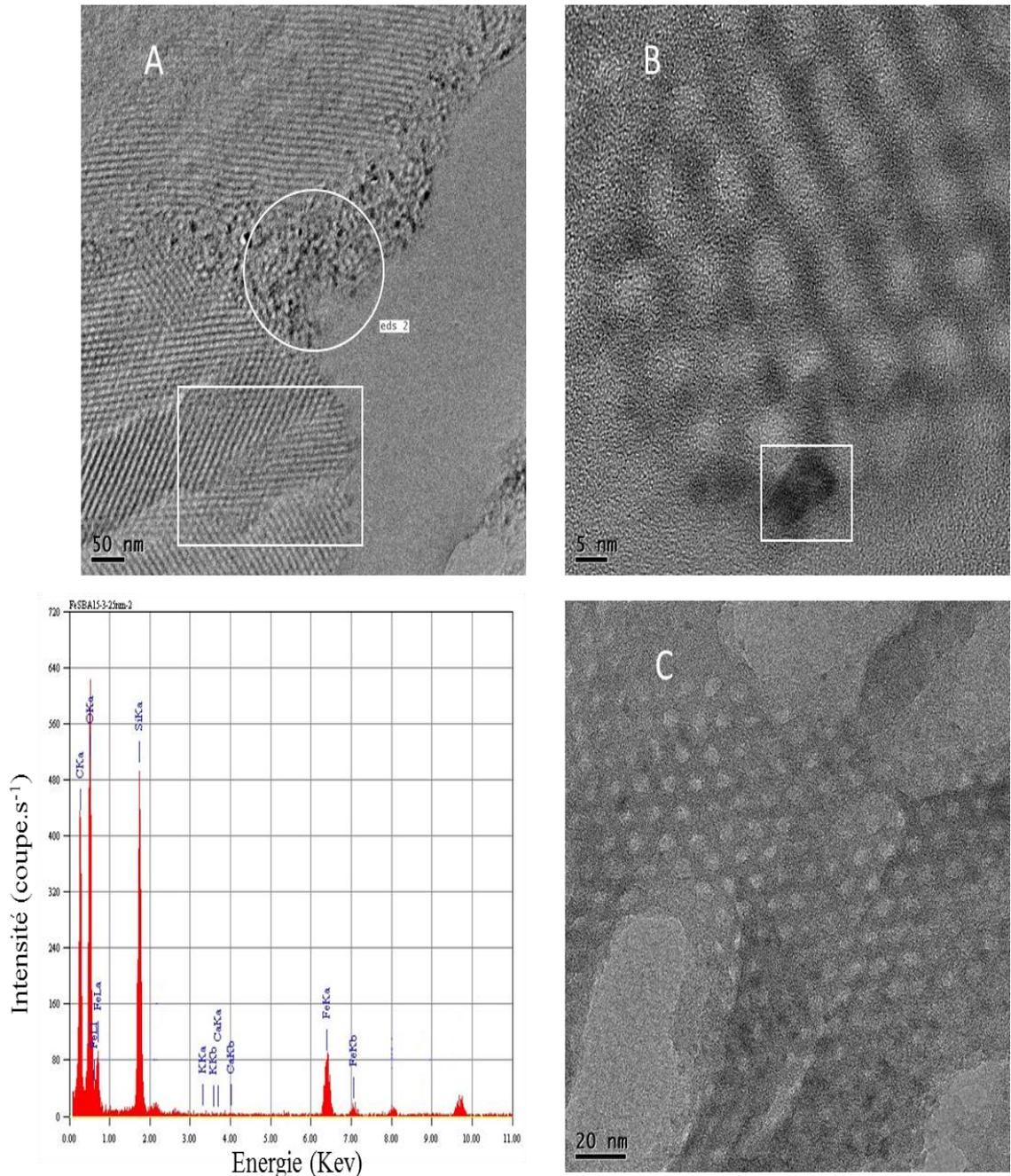


Figure 3.10 : Cliché de microscopie électronique à transmission du matériau mésoporeux Fe-SBA-15 (2 calciné) et analyse EDX correspondante.

Les micrographies MET révèlent clairement une structure d'un réseau en « nid d'abeille » moins ordonnée (figure 3.10 B et 3.10 C), ce qui indique nettement que l'introduction du fer par la méthode de synthèse directe modifie la microstructure des matériaux siliciques SBA-15. Cette déformation du réseau silicique est plus probablement due à une condensation difficile des ferrisilicates (comparativement aux silicates seuls) ou bien à la dégradation partielle des espèces

polyhydroxyferriques pendant la calcination du solide. Ces constatations sont en accords avec les conclusions obtenues par DRX et BET.

Van Bavel et coll. ont montré que la désorganisation de la morphologie est provoquée par l'augmentation de la vitesse de la réaction de polycondensation de la silice engendrée par la présence d'une quantité importante de la source inorganique [168]. On signale que lors de la synthèse du solide Fe-SBA-15, la solution polyhydroxyferrique, était considérée comme une deuxième source inorganique.

Un réseau hexagonal du support non altéré est parfois visible, montrant des canaux parallèles, mais dans certaines zones, des canaux concentriques sous forme d'empreintes digitales ont également été observés (figure 3.10 A : la zone encadrée).

Les clichés de microscopie électronique à transmission du solide Fe-SBA-15 (2 calciné) montrent la présence du fer sous forme de particules dispersées dans les canaux et sur les parois des canaux (on peut clairement distinguer des particules sombres sur les parois des canaux). Par conséquent, leurs tailles sont inférieures au diamètre des pores (cliché B). L'analyse EDX (figure 3.10) confirme qu'il s'agit de particules de fer cristallisées sous la forme :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (phase hématite). Par ailleurs sur le même clichés (B), on remarque un agrégat de particules (7-15 nm) situé à l'extérieur de la porosité. L'apparition de tel agrégat peut être reliée à une migration partielle de certaines particules vers la surface au cours de la calcination, ce qui peut s'expliquer par le fait que ces particules ne sont pas bien retenues sur le réseau silicaté.

Selon le cliché (3.10 A), la dispersion du fer parait hétérogène (le fer n'est pas inséré uniformément sur tout le réseau silicique). En effet, la différence de contraste sur le même cliché indique la présence du fer en concentration différente dans le réseau silicique.

Les analyses EDX de la figure 3.11, indiquent que le fer peut être bien présent (en faible quantité) dans la porosité du solide malgré que ses particules ne sont pas visibles sur le cliché MET (zone de faible contraste).

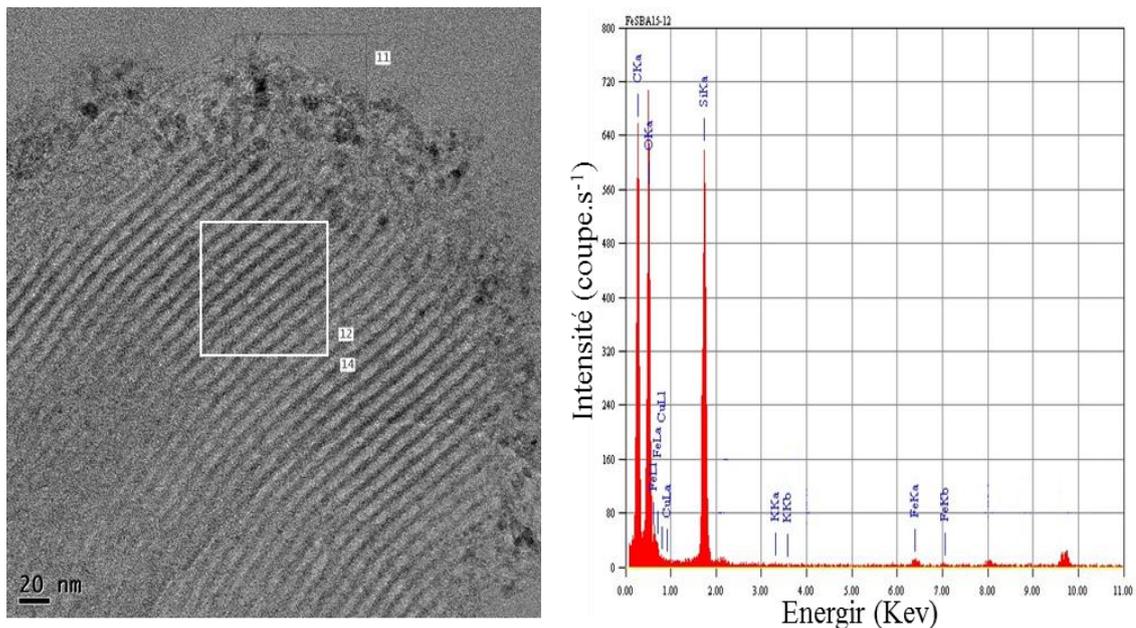


Figure 3.11 : Cliché de microscopie électronique à transmission du matériau mésoporeux Fe-SBA-15 (2 calciné) et analyse EDX correspondante (vue générale sur les canaux du solide)

### **III.4. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux**

#### **III.4.1. Introduction**

Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Cette méthode consiste à faire déposer des nanoparticules d'espèces actives (métal noble) à la surface ou à l'intérieure des pores du support inorganique poreux (alumine, matériaux mésoporeux siliciques organisés, oxydes mésoporeux...). Plusieurs méthodes d'imprégnation sont ainsi citées dans la littérature :

- ✓ Imprégnation par forte adsorption électrostatique: Cette méthode repose sur les propriétés isoélectriques du support [169]. L'avantage de cette technique

est de permettre une forte adsorption des espèces métalliques, sous forme de monocouche, à la surface du support

- ✓ Imprégnation sèche : l'utilisation de cette technique consiste à déterminer tout d'abord le volume poreux total du support après sa calcination (une mesure préalable de porosité par adsorption d'azote est donc exigée). Avant d'introduire la phase active dans le support, ce dernier doit être placé sous vide à une température d'au moins 120°C pendant 4 heures, afin de dégager ses pores de l'humidité (l'eau physisorbée à la surface interne des pores). Après le refroidissement du support sous azote, une quantité précise (volume connu) de la phase active est ainsi déposée rapidement par petites gouttes sur le support toute en broyant dans un mortier. Ce broyage permet d'avoir une diffusion homogène de l'espèce active dans la porosité du support. Le solide obtenu est finalement séché dans une étuve pour évaporer le solvant. Il est à signaler que dans certain cas, le sel précurseur n'est pas suffisamment soluble dans le solvant (la teneur voulue du métal dans le support ne peut pas être atteinte), ce qui exige de faire plusieurs imprégnations successives pour atteindre la teneur visée en métal, (le volume poreux du solide est considéré constant).
  
- ✓ Imprégnation humide ou appelé communément imprégnation à grande volume) : la méthode consiste à préparer la solution d'imprégnation par la dissolution entière d'une quantité précise du sel précurseur dans un volume important (~ 50 ml) du solvant. Le support est ensuite ajouté à la solution d'imprégnation sous agitation constante pendant 2 heures. Le solvant est éliminé par évaporation dans un bain de sable pendant une nuit. Vu sa préparation facile, même des préparations à grande échelle, le choix de l'imprégnation humide est promoteur. En effet, une distribution très homogène de l'espèce active sur le support est généralement obtenue.

**III.4.2. Préparation des catalyseurs : Métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux CMI-1 : M/CMI-1 (M= Pd, Pt, Rh et Au)**

Les sels précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs métal noble supportés sur CMI-1 (Pd/CMI-1, Pt/CMI-1, Rh/CMI-1 et Au/CMI-1) sont respectivement PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pt(acac), Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et H<sub>4</sub>AuCl. Leurs caractéristiques physiques sont répertoriées dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Caractéristiques physiques des sels précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs M/CMI-1.

Métal	Palladium	Platine		Rhodium	Or
Sel précurseur	PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt(acac)	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Aspect physique	poudre	poudre	poudre	poudre	poudre
Masse molaire	177.33	517.91	393.3	288.91	393.83
Pureté	23.55 %	38%	97%	36%	99%
Solubilité	Soluble dans l'eau	très soluble dans l'eau	Insoluble dans l'eau	très soluble dans l'eau	soluble dans l'eau

La préparation consiste à dissoudre une quantité bien définie (X % en poids, où X correspond au pourcentage massique en métal) de la solution précurseur dans 50 ml d'eau ultra-pure, après l'ajustement de pH à 2 (entre 8 et 9 dans le cas d'Au [170]), le support CMI-1 est ajouté. La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 2 heures dans le but de permettre à l'espèce active de diffuser profondément à l'intérieur des canaux du support. L'excès du solvant est éliminé par évaporation dans un bain de sable pendant une nuit.

Le solide ainsi préparé est soumis à une calcination à 300°C avec une montée de température de 1°C/min et un palier d'une heure à la température finale. Ce traitement thermique vise à stabiliser l'espèce active dans le solide et d'éliminer les différents produits utilisés lors de l'imprégnation.

### **III.4.3. Caractérisation des catalyseurs à base des métaux nobles supportés sur un matériau mésoporeux CMI-1**

L'imprégnation du support mésoporeux CMI-1 par les métaux nobles (Pd, Pt, Rh et Au), a pour objectif d'avoir des catalyseurs de bonne activité catalytique pour l'oxydation de COV.

#### **III.4.3.1. Analyse élémentaire**

La teneur visée pour préparer nos catalyseurs était 0.5% en poids du métal. Afin d'évaluer cette teneur en métal (Pt, Pd, Rh et Au) dans les catalyseurs préparés, les solides (M/CMI-1) ont été analysés par ICP. Les résultats des analyses élémentaires des métaux nobles sont présentés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Analyse élémentaire des catalyseurs 0.5% M/CMI-1  
(M= Pd, Pt, Rh et Au)

Catalyseur	Teneur en métal théorique (%)	Teneur en métal mesurée (%)	Taux de dépôt(%)
0.5%Pt/CMI-1	0.5	0.3	60
0.5%Pd/CMI-1	0.5	0.5	100
0.5%Rh/CMI-1	0.5	0.6	120
0.5%Au/CMI-1	0.5	0.5	100

Les résultats présentés dans le tableau 3.9, montrent que les teneurs massiques déterminées par la technique ICP (Inductively Coupled Plasma) sont tout à fait égales à celles visées pour les catalyseurs imprégnés au Pd et Au. Un écart de cette valeur est observé pour les catalyseurs Pt/CMI-1 (0.3%) et Rh/CMI-1 (0.6%). En effet, la concentration en métal de la solution précurseur (Pt et Rh) (solutions préparées par un autre doctorant) n'était pas déterminée par ICP avant l'imprégnation.

Il s'avère donc que, d'un point de vue préparatif, les teneurs en métal des solutions de sels précurseurs utilisées dans la préparation des catalyseurs doivent toujours être vérifiées par ICP avant utilisation.

#### **III.4.3.2. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes des rayons X aux bas angles ( $1.0^{\circ}$ - $5.0^{\circ}$ ) du support CMI-1 imprégné par les différents métaux nobles (M/CMI-1 : M= Pd, Pt, Rh et Au), sont identiques au diffractogramme obtenu pour le support seul (CMI-1) (figure 3.2). Ceci montre que l'imprégnation n'entraîne pas une modification structurale du support de départ (CMI-1) et ceci quelle que soit la nature du métal utilisé.

La figure 3.12 A, présente un diffractogramme des rayons X aux bas angles du catalyseur Pt/CMI-1. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres métaux

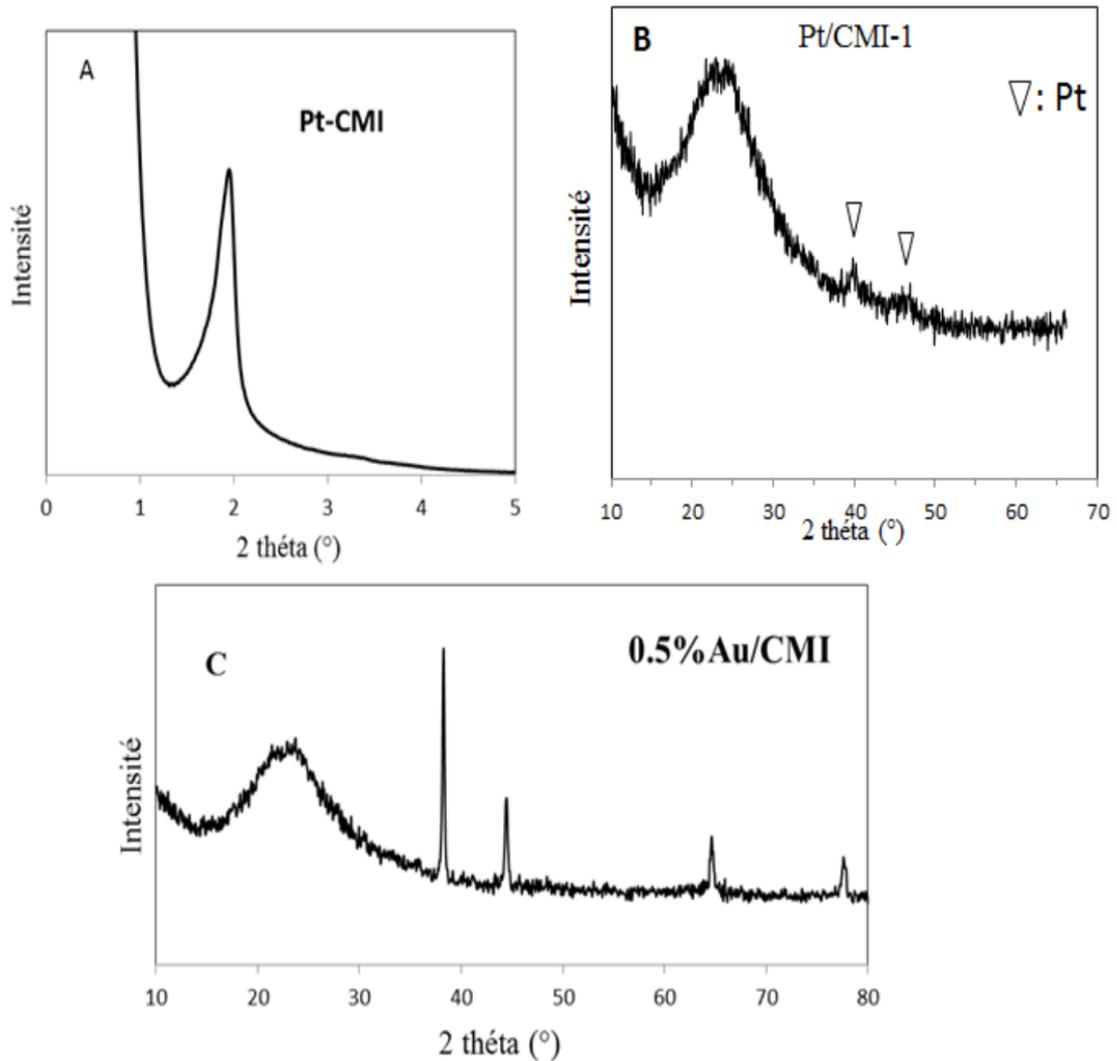


Figure 3.12 : Diffractogramme de rayon X des catalyseurs de type métaux nobles/supports mésoporeux. A : Pt/CMI-1 (bas angles), B : Pt/CMI-1 (larges angles). C : Au/CMI-1 (larges angles).

Aux larges angles ( $10\text{-}70^\circ$ ) (Fig.3.12.B), le support CMI-1 dispose un large pic de diffraction à  $2\theta \approx 23^\circ$  attribuée à la silice amorphe des parois [171]. Des pics de platine sont apparus pour le solide mésoporeux imprégnés au platine (Pt/CMI-1) à  $2\theta = 40^\circ$  et  $46^\circ$ .

Pour le catalyseur à base d'or (0.5%Au/CMI-1), quatre rais de diffraction relatifs aux nanoparticules d'or métalliques sont observées à  $2\theta = 38.2^\circ$ ,  $44,5^\circ$ ,  $64,7^\circ$  et  $77,7^\circ$  (JCPDS 65-2870).

Les pics de diffraction de l'or sont généralement intenses et fins (figure 3.12.C), indiquant une meilleure cristallisation (formation des cristallites de taille homogène) et une bonne dispersion des particules d'or sur le support.

De même, pour les catalyseurs imprégnés au palladium (le diffractogramme n'est pas présenté dans la figure précédente), la très faible intensité (presque une absence totale) du pic relatif aux espèces PdO vu à  $2\theta = 33,7^\circ$  (JCPDS 85-0624) semble être liée à la petite taille des cristallites du palladium. Une caractérisation par microscopie électronique est nécessaire pour confirmer ces résultats.

#### **III.4.3.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).**

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs M/CMI (M=Pt, Pd, Rh et Au) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des structures mésoporeuses.

La figure ci-dessous présente une isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 0.5%Pt/CMI-1. Des résultats identiques sont constatés pour le reste des métaux.

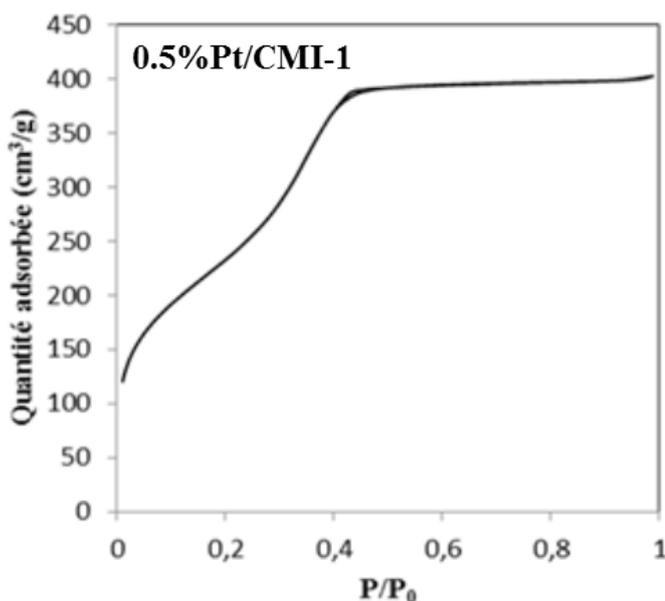


Figure 3.13 : Isotherme adsorption-désorption d'azote du catalyseur 0.5%Pt/CMI-1.

Les catalyseurs préparés développent une surface spécifique élevée (tableau 3.10), presque identique à celle du support seul. Cependant une légère diminution de la surface (une différence de  $22\text{m}^2/\text{g}$ ) est constatée pour le catalyseur Pd/CMI, cette diminution n'est pas suffisamment importante pour indiquer que l'imprégnation du 0.5% du métal peut modifier la surface du support.

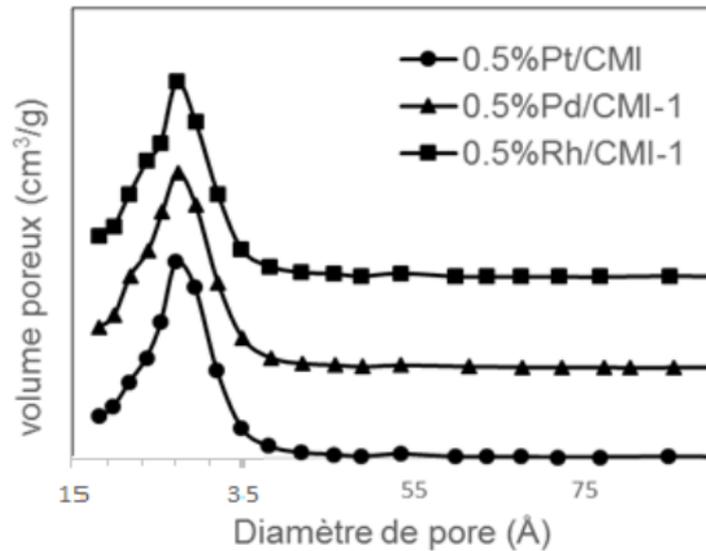


Figure 3.14 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 0.5%Pt/CMI-1, 0.5%Pd/CMI-1 et 0.5%Rh/CMI-1

Le volume poreux et le diamètre de pores de tous les catalyseurs restent inchangés. Ces résultats montrent que la structure mésoporeuse de support CMI-1 est préservée après l'imprégnation des métaux nobles, ce qui explique que la nature du métal n'affecte pas la structure du matériau CMI-1 (tableau 3.10).

Tableau 3.10 : Caractéristiques structurales des catalyseurs M/CMI-1  
(M= Pt, Pd, Rh et Au).

	CMI-1	Pt/CMI-1	Pd/CMI-1	Rh/CMI-1	Au/CMI-1
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	846	835	824	835	845
$\varnothing$ (Å)	26.3	26.1	26.0	26.2	26.3
$V_{\text{P}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
$a_0$ (Å)	51.1	51.7	51.7	51.4	51.1
$e$ (Å)	24.8	25.6	25.7	25.2	24.8
$T$ (Å)	-	14	11	17	-
$D$ (%)	-	66.7	-	40.9	-

$a_0$  : paramètre de maille ;  $S_{\text{BET}}$  : surface spécifique BET;  $\varnothing$ : diamètre des pores ;

$V_{\text{P}}$  : volume poreux ;  $e$  : épaisseur des parois ;  $D$  : dispersion du métal ;

$T$  : taille moyenne des particules

La taille moyenne des particules métalliques supportées sur le CMI-1 est calculée à l'aide des clichés MET de différents catalyseurs préparés.

#### **III.4.3.4. Microscopie électronique à transmission**

La figure 3.15 représente les clichés MET des catalyseurs Pt/CMI-1, Rh/CMI-1 et Pd/CMI-1, montrant que la phase active (Pt) est bien dispersée avec une taille moyenne de particules de 14 Å. Des tailles moyennes égales à 11 et 17Å sont observées pour les particules de Pd et Rh respectivement.

D'après les analyses effectuées précédemment (Analyse élémentaire ICP et diffraction des rayons X), il n'existe aucune certitude sur la présence de l'or dans le matériau mésoporeux de silice (CMI-1), cependant le cliché MET n'a pas aussi

permis la détection de ses particules, ceci peut être expliqué par le fait que tellement les particules d'or sont petites la résolution de l'appareil ne les a pas révélées.

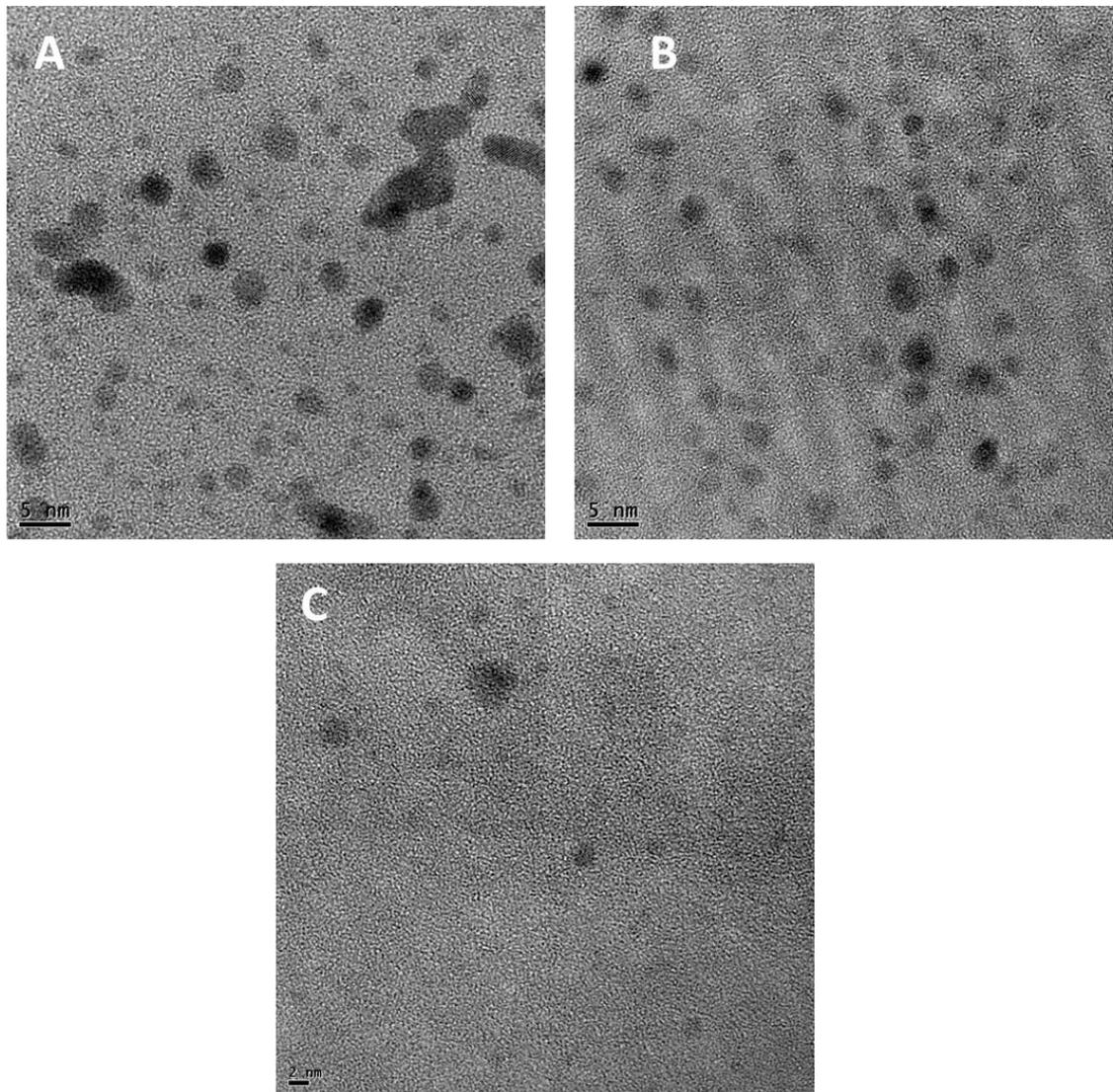


Figure 3.15 : Clichés de microscopie électronique à transmission des catalyseurs  
A : 0.5%Pt/CMI-1, B : 0.5%Rh/CMI-1, C : 0.5%Pd/CMI-1

#### **III.4.3.5. Détermination de l'accessibilité métallique**

La détermination de l'accessibilité métallique (dispersion du métal au sein du support) est réalisée par la méthode de chimisorption de l'hydrogène. La dispersion du Pt dans le support mésoporeux CMI-1 (66.7 %) est supérieure à celle du Rh (40.9 %). Nous pouvons penser qu'une meilleure dispersion du métal peut être due à la formation de petite taille de particules métalliques sur le support. En effet, la formation de gros agrégat du métal sur le support conduit à un effet inhibiteur de la chimisorption d'hydrogène sur les particules inaccessibles (particules cachées) dans l'agrégat. Il est à noter aussi que lors de la préparation des catalyseurs (M/CMI-1) des particules du métal pourraient être encapsulées dans le support CMI-1, et cela expliquerait une dispersion inférieure à 100%.

D'autre part la détermination de la dispersion du palladium et l'or dans le CMI-1 est infaisable par la méthode précédente (chimisorption d'hydrogène). En effet, La quantité d'hydrogène adsorbé est telle qu'on compte un atome d'hydrogène par atome de métal (Pd, Au) accessible n'est pas vérifiée (des valeurs de dispersion dépassant les 100% sont trouvées). L'utilisation d'autre adsorbat tel le monoxyde de carbone (CO) pour la détermination de la dispersion du palladium et l'or est alors recommandé. En effet, la grande stabilité relative du monoxyde de carbone présente un intérêt considérable dans la compréhension des problèmes complexes d'adsorption [172].

#### **III.5. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'acétylacétonate de platine Pt(acac) supporté sur matériaux mésoporeux Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>)**

L'étude de la nature du sel précurseur et la nature du support jouent un rôle très important sur la taille des particules de l'espèce active et par la suite sur leur activité catalytique dans la réaction à étudier (oxydation du n-butanol).

### **III.5.1. Préparation de Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>)**

Dans cette partie d'étude on garde le même précurseur, acétylacétonate de platine Pt(acac), et on change le support à savoir CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. Le TiO<sub>2</sub> (anatase) est fournie par Alfa Aesar.

La solution du Pt(acac) est préparée par la dissolution d'une quantité bien définie de l'acétylacétonate de platine Pt(acac) dans le toluène à une température supérieur à 50°C (pour avoir une solution homogène). En effet, à une température au-dessous de 50°C, une solution trouble du platine dans le toluène est constatée. La quantité du platine dans la solution est déterminée par ICP.

L'imprégnation consiste à mettre une quantité précise du support dans 25ml de toluène, puis la quantité adéquate de platine est ajoutée (pour avoir une teneur fixe en platine sur les différents supports). L'agitation du mélange est assurée par un ballon rotatif pendant 3 heures (la température est maintenue constante T=80°C pour assurer la solubilité du Pt(acac) dans le mélange). Après l'élimination du solvant par un évaporateur rotatif, le solide récupéré est séché à 120°C pendant une nuit, et ensuite calciné à 400°C avec une montée de température de 1°C/min et un pallier de 3h afin d'assurer l'élimination total du toluène.

### **III.5.2. Caractérisation des Catalyseurs à base d'acétylacétonate de platine Pt(acac) supporté sur matériaux mésoporeux Pt(acac)/support (support : CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>)**

#### **III.5.2.1. Analyse élémentaire**

Les résultats des analyses élémentaires pour les catalyseurs (0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/ TiO<sub>2</sub>) après leur calcination sont présentés dans le tableau 3.11.

Ce tableau montre que le taux de dépôt est de 100% pour tous les catalyseurs. La détermination de la concentration du métal dans la solution précurseur avant l'imprégnation est une étape clé de la préparation des catalyseurs à base des métaux nobles.

Tableau 3.11 : Analyse élémentaire des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/support  
(support : CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>)

Catalyseur	Teneur en métal théorique (%)	Teneur en métal mesurée (%)	Taux de dépôt(%)
0.5%Pt(acac)/CMI-1	0.5	0.5	100
0.5%Pt(acac)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	100
0.5%Pt(acac)/ TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	100

### **III.5.2.2. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes des rayons X aux larges angles de la figure 3.16, correspondent aux catalyseurs préparés par imprégnation de 0.5%Pt(acac) sur les solides mésoporeux (CMI-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>).

Pour les catalyseurs à base de platine (calcinés à 400°C), des rais de diffraction de très faibles intensités relatifs aux nanoparticules de platine sont observées à  $2\theta = 40^\circ$ ,  $46^\circ$  et  $68^\circ$ . Les faibles intensités des rais de diffraction témoignent la présence des cristallites de platine de petites tailles avec une bonne dispersion sur les supports. Afin de renforcer cette interprétation, une caractérisation par microscopie électronique a été effectuée.

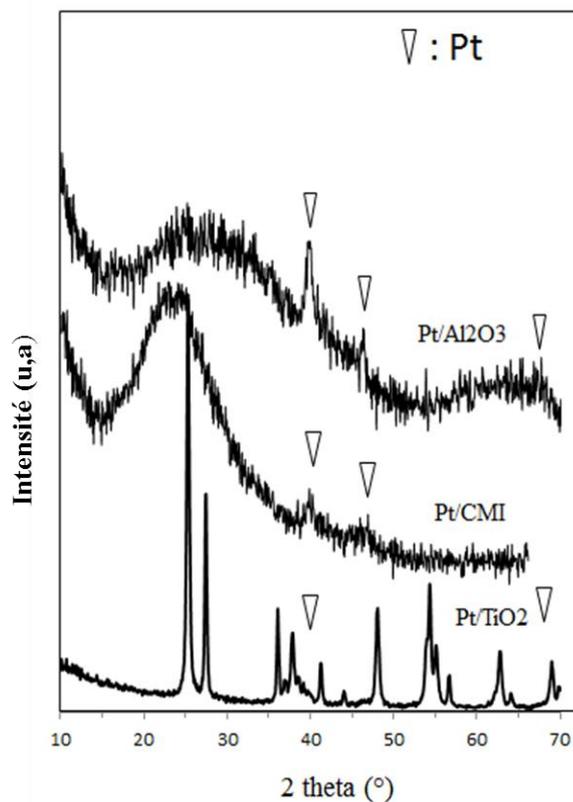


Figure 3.16 : Diffractogramme de rayon X aux larges angles des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

### **III.5.2.3. Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET)**

Les surfaces spécifiques, les diamètres des pores et la dispersion du platine des catalyseurs (0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>) sont reportées dans le tableau 3.12.

Tableau 3.11 : Propriétés texturales des catalyseurs Pt(acac)/CMI-1, Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

Catalyseur	CMI-1	Pt(acac)/CMI-1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(acac)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(acac)/TiO <sub>2</sub>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	846	833	180	177	45
Ø (Å)	26	26	77	65	23
D (%)	/	57	/	69	84
T(Å)		14.87		12.28	10.09

S<sub>BET</sub> : surface spécifique BET; Ø: diamètre des pores ; D : dispersion du métal (déterminé par chimisorption d'hydrogène). T(Å) : taille moyenne des particules métalliques calculée d'après l'hypothèse de HUGUES et coll. [133],

Le tableau 3.12 montre que les surfaces spécifiques des catalyseurs 0.5% Pt(acac)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt(acac)/CMI-1 restent inchangées par rapport aux celles des supports seuls (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CMI-1) indiquant que la texture des supports n'a pas changé. Pour le catalyseur Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une diminution du diamètre des pores est visible par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cela peut être attribué à la présence de particules de platine dans la structure poreuse du support.

Il est à noter que l'accessibilité du platine au sein de différents support (réalisée par la méthode de chimisorption d'hydrogène), montre que la plus faible dispersion du platine est observée pour le catalyseur Pt(acac)/CMI-1, bien que sa surface spécifique soit la plus grande par rapport aux autres catalyseurs (Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>). Des constatations pareilles sont observées par SEDJAME et coll. [17].

#### **III.5.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)**

Le catalyseur 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été examiné par MET (Fig.3.17).

Le cliché par microscopie électronique illustre parfaitement la structure ordonnée de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le catalyseur  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3$  présente également une meilleure dispersion de particules de platine ayant une taille moyenne d'environ  $15\text{\AA}$  (figure 3.17). Ces particules sont principalement localisées dans les mésopores du support.

Les constatations révélées par la micrographie MET du catalyseur  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont une preuve directe que la structure mésoporeuse du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est maintenue après l'imprégnation du platine

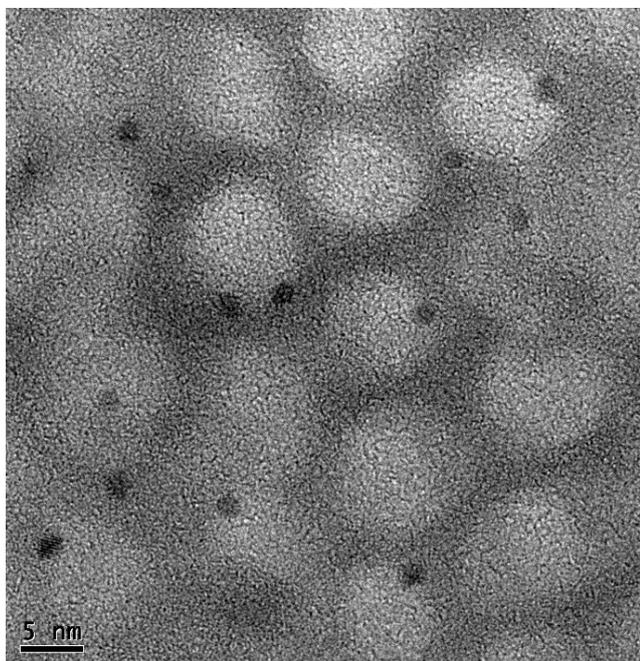


Figure 3.17 : Cliché de microscopie électronique à transmission du catalyseur  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### **III.5.2.5. Reduction en Temperature Programmee ( $\text{H}_2$ -RTP)**

Les courbes présentés dans la Figure 3.18, montrent la consommation de dihydrogène en fonction de la température pour les catalyseurs  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{CMI-1}$ ,  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $0.5\%\text{Pt}(\text{acac})/\text{TiO}_2$  calcinés à  $400^\circ\text{C}$ .

L'analyse RTP a été réalisée entre 100 et 700°C afin de rester à peu près dans la gamme de température de nos tests catalytiques.

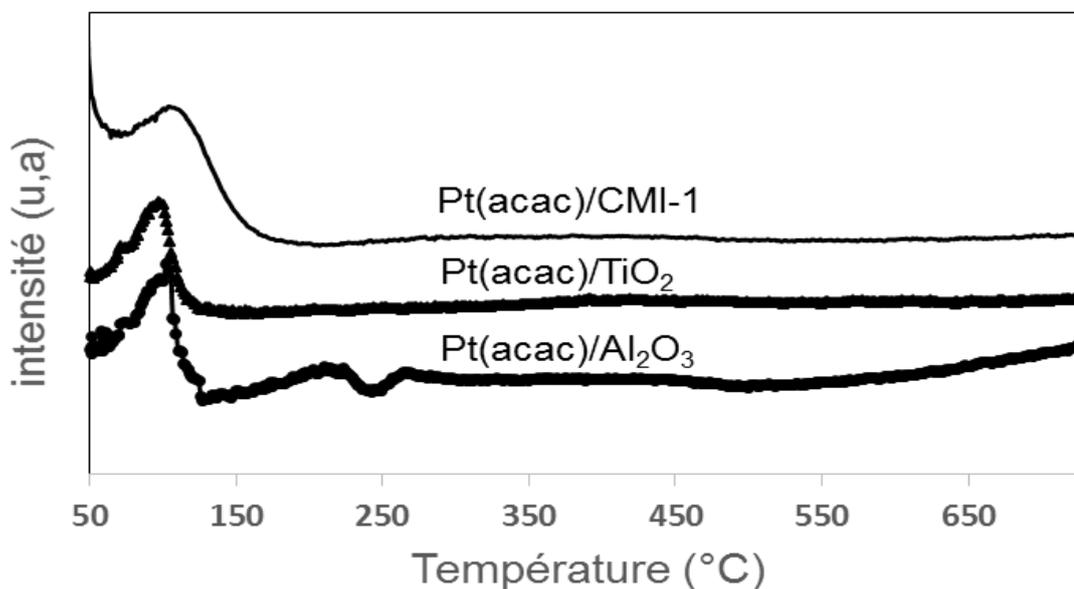


Figure 3.18 : Courbes RTP des catalyseurs 0.5%Pt(acac)/CMI-1, 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0.5%Pt(acac)/TiO<sub>2</sub>

Dans la figure précédente, un pic de réduction est visible pour tous les catalyseurs aux alentours de 120°C. Ce pic peut être attribué à la réduction des espèces PtO<sub>x</sub> en surface. En effet, la réduction des espèces de platine se fait pour de faibles températures (~130°C) [173].

L'étude bibliographique a montré que la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules. D. ANDREEVA et coll. ont trouvé que plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic de réduction vers les températures basses est important [173].

La forme et la position du pic de réduction pour nos catalyseurs (figure 3.18) semblent presque identiques, ce qui peut être dû à la taille identique des cristallites de platine présentes sur les surfaces de ces catalyseurs. On note que cette interprétation est en accord avec les résultats trouvés par DRX et MET pour le catalyseur 0.5%Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'intensité du pic (consommation de dihydrogène) est proportionnelle à la quantité de  $\text{PtO}_x$  présente à la surface. Ceci explique que la majorité des particules de platine métallique sont présentes à la surface des catalyseurs.

Les résultats de la littérature montrent que les courbes RTP des alumines mésoporeuses présentent des pics de consommation d'hydrogène aux hautes températures entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  [174]. Cette consommation d'hydrogène peut être correspondre à une réduction partielle des ions  $\text{Al(III)}$  en  $\text{Al}^\circ$ .

Pour le  $\text{TiO}_2$ , ROOKE et coll. ont montré qu'un pic de réduction aux alentours de  $600^\circ\text{C}$  est observé, il est attribué à la réduction de  $\text{Ti}^{+4}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  [175].

On note toutefois que les courbes RTP présentés dans la figure 3.18, montrent que les supports mésoporeux imprégnés ( $\text{CMI-1}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) restent stables jusqu'au moins  $700^\circ\text{C}$ , ce qui peut être dû à une plus forte résistance de ces supports imprégnés vis-à-vis d'un procédé réducteur.

### **III.5.2.6. Détermination de l'acidité de Brønsted par réaction modèle d'isomérisation**

L'acidité de Brønsted de nos échantillons a été évaluée grâce à la réaction modèle d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1).

A une température inférieure à  $300^\circ\text{C}$ , les deux produits de la réaction d'isomérisation de cet alcène sont : le 2,3-diméthylbut-1-ène et le 2,3-diméthylbut-2-ène. Leur formation permet de caractériser les sites acides de Brønsted ayant une force moyenne. Les sites acides forts de Brønsted, sont attribués par l'apparition des méthylpentènes à plus hautes températures ( $> 300^\circ\text{C}$ ) [137].

L'isomérisation du (33DMB1) a été réalisée premièrement sur les supports ( $\text{CMI-1}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) et puis sur les catalyseurs à base de platine ( $\text{Pt/CMI-1}$ ,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt/TiO}_2$ ) à une température de  $300^\circ\text{C}$ . La température est ajustée afin de maintenir les conditions opératoires pour tous les catalyseurs pour avoir des mesures correctes de la conversion.

Les activités des catalyseurs et des supports exprimées en ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.13 : Activité des supports et des catalyseurs en isomérisation du 33DMB1.

Catalyseurs	A ( $\mu\text{ mol/m}^2/\text{h}$ )
CMI-1	5,37
0,5%Pt(acac)-CMI-1	31,13
0,5%Pt(Cl)-CMI-1	155,42
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,41
0,5%Pt(acac)- $\text{Al}_2\text{O}_3$	21,69
$\text{TiO}_2$	44
Pt(acac)/ $\text{TiO}_2$	172

D'après le tableau 3.13, un classement en activité catalytique des supports vis-à-vis la réaction d'isomérisation du (33DMB1) peut être établi suivant l'ordre :  $\text{TiO}_2 \gg \text{CMI-1} > \text{Al}_2\text{O}_3$ . L'introduction du platine par imprégnation modifie considérablement l'acidité de Brønsted des supports, toute en gardant le même ordre d'activité.

La comparaison d'activité des deux catalyseurs (0,5%Pt(acac)-CMI-1 et 0,5%Pt(Cl)-CMI-1), montre clairement que le catalyseur Pt/CMI-1 préparé par le précurseur chloré  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , présente une acidité de Brønsted plus importante que celui préparé par le précurseur non chloré Pt (acac). Ceci est probablement dû aux ions chlorures résiduelles dans le catalyseur préparé par  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Il est à noter que la présence des ions chlorures sur la surface du support augmente d'une façon notable la concentration des protons  $\text{H}^+$  et par la suite l'acidité de Brønsted, alors que la diminution de l'acidité est proportionnelle avec la concentration des cations alcalin [176-178].

## **CHAPITRE IV**

### **Tests catalytiques**

#### **IV.1. Oxydation d'une molécule modèle de COV (n-butanol)**

##### **Introduction**

Face aux défis liés à la protection de l'environnement et notamment en matière de consommation d'énergie, plusieurs propositions qui s'inscrivent dans le cadre d'une chimie verte, basées sur le remplacement des carburants classiques (carburants fossiles) par des biocarburants (méthanol, éthanol, butanol...) ont été établies [179, 180]. L'intérêt porté sur l'utilisation du bio-butanol comme étant un potentiel biocarburant réside dans :

- sa forte teneur en hydrogène (13.51%) comparé à l'éthanol (13,04 %) et au méthanol (12,50 %).
- sa faible tension de vapeur.
- sa plus grande tolérance à la contamination par l'eau [181, 182].

Le n-butanol présente également une grande valeur dans l'industrie pour ses nombreuses applications :

- agent d'extraction
- décapant à peinture
- bon solvant des graisses, des huiles et des résines (cette solvation est traduite par sa grande solubilité dans l'eau (73g/l à 25°C) et dans de nombreux solvants organiques).

Vu de la grande facilité de l'utilisation de cette molécule dans le champ industriel, son élimination est devenue une nécessité absolue, en raison d'une part de l'augmentation constante de ses rejets dans l'environnement, et d'autre part qu'elle présente de divers effets toxiques sur la santé humaine. En effet, malgré sa faible volatilité, une exposition en milieu professionnel du n-butanol provoque un trouble grave du système nerveux et peut entraîner de graves brûlures cornéennes par projection oculaire [183].

Pour cette raison de nombreux travaux portent sur l'élimination catalytique de cette molécule ont vu le jour. IRIONDO et coll. [184] dans leurs travaux portant sur l'oxydation du butanol par des catalyseurs à base de Ru et Cu imprégnés sur des oxydes ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  et  $TiO_2$ ), ils trouvent que les catalyseurs à base de Ru sont généralement plus actifs et plus stables, alors que les catalyseurs à base de Cu sont plus sélectifs pour la formation du butanal.

Des oxydes mixtes à base de Zirconium, cérium et manganèse massique ou supportés sur monolithe ont été testés pour l'oxydation totale du n-butanol. En raison de l'effet de synergie entre les éléments Ce et Mn, le catalyseur  $CeMnO_x$  est le plus actif pour l'élimination du n-butanol, alors que l'incorporation du zirconium augmente la résistivité du catalyseur à la désactivation [185].

Cette partie de notre étude porte sur l'oxydation catalytique du n-butanol en présence de catalyseurs métaux nobles supportés.

Comme nous l'avons cité précédemment, les deux critères qui ont déterminés le choix du n-butanol comme composé modèle pour simuler le comportement des composés organiques volatils dans l'oxydation catalytique sont :

- ❖ Ses utilisations multiples dans le champ industriel
- ❖ Ses caractéristiques physiques qui le placent dans la liste des polluants organiques volatils à éliminer :
  - Température d'ébullition  $T = 118^\circ C$ .
  - Température d'auto-inflammation  $T = 345^\circ C$  (grande difficulté à être oxydé).
  - Pression de vapeur saturante ( $0,58 kPa$  à  $20^\circ C$ ).

## **IV.2. Oxydation catalytique du n-butanol**

L'objectif principal de notre étude était de préparer des catalyseurs capables d'assurer l'oxydation totale des COV<sub>s</sub> (n-butanol) à des températures relativement basses.

Les conditions opératoires employées lors de l'oxydation catalytique du n-butanol au cours de notre étude sont les suivantes [17] :

- La quantité de n-butanol a été fixée à 1000 ppm.
- 140 mg de catalyseur dissous dans 1 g de cordiérite (la cordiérite sert à augmenter l'épaisseur du lit catalytique).
- L'utilisation de l'oxygène (un débit de 13.57 ml/min) comme agent oxydant.
- L'ajout d'une proportion d'eau de (3%) dans le flux réactionnel (un débit d'eau égal à 2.1 ml.min<sup>-1</sup>) pour mener les expériences dans les conditions réelles de traitement de COV.
- Le suivi de la réaction (la conversion du polluant et la formation des produits au cours de la réaction) a été effectué selon le mode de monter en température (0.5°C/min), afin de connaître la gamme de température dans laquelle le polluant (n-butanol) se dégrade.

Il est important de signaler que, indépendamment du type de composé de COV traité, les essais d'oxydation effectués avec un processus catalytique présentés dans la littérature, font appel à des faibles quantités du polluant. Les raisons qui en amènent à ce choix sont :

- D'une part mener les expériences dans les conditions réelles de traitement de COV (la concentration des COV dans les conditions réelles, se mesure en ppm).
- Et d'autre part la concentration du composé organique volatil utilisée dans les réactions catalytiques ne doit pas être trop élevée, car l'énergie libérée pendant l'oxydation est directement liée à la concentration, peut provoquer une élévation importante de la température et la destruction des catalyseurs.

L'équation stœchiométrique d'oxydation totale du n-butanol est la suivante [181] :



D'après l'équation chimique (équation 23), pour avoir une oxydation totale d'une mole de n-butanol il y a besoin de six moles d'oxygène. Les fractions molaires des réactifs sont les suivantes :

$$X_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} = n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}/n_t = 1/7 = 0.143$$

$$X_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}/n_t = 6/7 = 0.857$$

Pour que la réaction d'oxydation totale du n-butanol soit possible, le mélange gazeux doit contenir au maximum 14.3% de n-butanol dans l'oxygène. En comparant les débits d'O<sub>2</sub> (13.57 ml/min) et de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (0.07 ml/min) à envoyer vers le réacteur (Figure 2.9 Chapitre II), on constate que la quantité de n-butanol présente dans le courant d'alimentation répond aux exigences qui permettent d'effectuer une oxydation totale.

#### **IV.2.1. Réaction sans catalyseur (Test à blanc)**

Avant d'entamer l'étude de la performance catalytique des catalyseurs synthétisés, il est nécessaire de faire un test de réaction du n-butanol en réacteur vide (sans catalyseur). Ce test à blanc servira de référence pour mettre en valeur l'apport catalytique de nos catalyseurs lors de la réaction d'oxydation étudiée.

La réaction a été effectuée dans les mêmes conditions citées auparavant, en absence de catalyseur mais en présence de 1g de cordiérite commerciale de formule : 2MgO 5SiO<sub>2</sub> 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La cordiérite provient de la société CTI (Céramiques Techniques et Industrielles de France). Il est à signaler que la cordiérite est surtout utilisée pour avoir une épaisseur considérable du lit catalytique (catalyseur + cordiérite) dans le réacteur.

De ce fait, Il paraît donc important dans un premier lieu d'examiner l'activité de la cordiérite dans la réaction d'oxydation à étudier avant de tester la performance de nos catalyseurs.

Il est à rappeler que l'analyse de la phase gazeuse en sortie du réacteur catalytique (séparation et quantification des réactifs et des produits issus de la réaction d'oxydation du n-butanol), est effectuée en ligne à l'aide d'un chromatographe (CG) CP -4900. (Voir Chapitre II, paragraphe II.8.4).

Les courbes de conversion (n-butanol, butanal et CO<sub>2</sub>) et le bilan carbone en fonction de la température de la réaction pour le test à blanc sont présentées dans la figure 4.1.

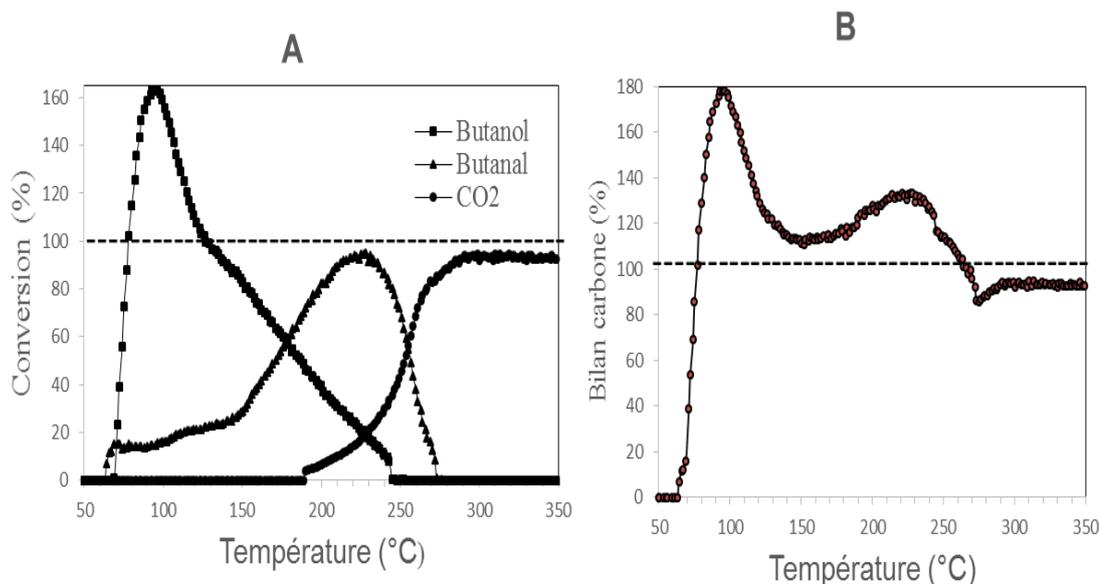


Figure 4.1 : Oxydation du n-butanol en réacteur vide (sans catalyseur) :

A : Conversion de n-butanol et rendement des produits formés, B : bilan carbone

L'eau est un produit de l'incinération catalytique qui se trouve donc naturellement dans le mélange au cours de la réaction (la quantité produite en eau au cours de la réaction d'oxydation n'est pas présentée dans la figure 4.1. Toutefois, la réaction

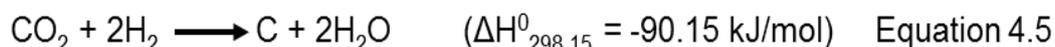
d'oxydation du n-butanol montre la présence de deux autres produits à savoir le butanal et le dioxyde de carbone.

L'étude de l'évolution de la conversion du n-butanol en fonction de température (figure 4.1 A), montre qu'au début de réaction un phénomène d'adsorption du n-butanol est observé sur la cordiérite, le phénomène inverse (désorption) est généralement observé à plus haute température. Pour déterminer si un tel phénomène (adsorption ou désorption) a lieu, une courbe du bilan carbone a été tracée (figure 4.1 B). Les informations données par la courbe du bilan carbone montrent un rendement supérieur ou inférieur à 100% selon le phénomène qui se produit.

Le n-butanol commence à se convertir en dioxyde de carbone à  $T = 190^{\circ}\text{C}$ , alors que la fin de la réaction (disparition du pic de n-butanol ainsi que le pic du butanal) a lieu à  $T=284^{\circ}\text{C}$ .

Il est important de préciser qu'à la fin de la réaction d'oxydation (au-delà de  $300^{\circ}\text{C}$ ), on peut constater clairement que le bilan carbone ne retrouve pas la valeur de 100%, cela peut être expliqué soit par :

- La présence de produits carbonés (coke) collés sur la cordiérite ou sur les parois du réacteur.
- Une perturbation du débit de réactif (n-butanol) qui conduit éventuellement à la variation de la concentration du polluant dans le flux gazeux.
- La formation d'autres produits qui ne sont pas détectés ou identifiés à la sortie du réacteur (produits non identifiés mais leur formation est supposée). En effet, W. WANG et coll. [181] ont montré au cours de leurs travaux portés sur l'oxydation du n-butanol, que la réaction est capable de former plusieurs produits par des réactions intermédiaires :



On doit préciser également qu'une étude parallèle réalisée dans notre laboratoire sur la réaction d'oxydation du n-butanol effectuée dans les mêmes conditions sur un réacteur ne contenant pas de catalyseur (processus thermique) a été réalisée par SEDJAME et coll. [17]. Ces auteurs ont constaté que la destruction totale du n-butanol a lieu pour des températures supérieures à 350°C. Au-dessous de ces températures le n-butanol est toujours présent dans les produits de réaction.

Cette étude leur permet de tirer la conclusion que les parois internes du réacteur n'ont pas des propriétés catalytiques pour la réaction étudiée et que l'oxydation totale du n-butanol en CO<sub>2</sub> en absence du catalyseur devient possible seulement à hautes températures par oxydation thermique.

L'étude comparative entre le résultat obtenu pour l'oxydation totale du n-butanol en présence de cordiérite (T<sub>90</sub>=284°C) et celui obtenu en réacteur vide (processus thermique T= 350°C [17]), a été fait en comparant la température T<sub>90</sub> (température à laquelle 90% du n-butanol sont convertis en CO<sub>2</sub>). L'écart de température (T<sub>90</sub>) observé entre les deux tests d'oxydation est significativement important, il est de l'ordre de 66°C. Ces résultats permettent de fournir les premières indications du point de vue de la réduction de la consommation d'énergie nécessaire à la dégradation du polluant en passant d'une réaction d'oxydation thermique à un processus d'oxydation catalytique.

Le gain catalytique apporté par la présence de cordiérite à la réaction d'oxydation du n-butanol est lié directement à la présence des espèces Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> généralement considérés comme des acides de Lewis. Ces sites acides peuvent réagir avec le n-butanol considéré comme une base de Lewis ((présence de doublets libres sur l'oxygène) pour former le butanal puis le CO<sub>2</sub>.

#### IV.2.2. Oxydation du n-butanol sur les solides mésoporeux préparés (CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Il nous a semblé intéressant dans la deuxième démarche de notre travail, de tester la capacité des solides mésoporeux déjà préparés à oxyder le n-butanol en CO<sub>2</sub>. Les tests d'oxydation sont toujours évalués en mode de monter en température.

A cet effet, trois solides (CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), utilisés en tant que supports catalytiques sont testés dans la réaction d'oxydation étudiée, afin d'évaluer leurs activités catalytiques. Il est à préciser que Le mode opératoire consiste à dissoudre 140 mg du support à tester dans 1 g de cordiérite avant de mettre en route le test catalytique.

L'évolution du taux de destruction du n-butanol en dioxyde de carbone (produit final) en fonction de la température pour les solides synthétisés est présentée dans la figure 4.2.

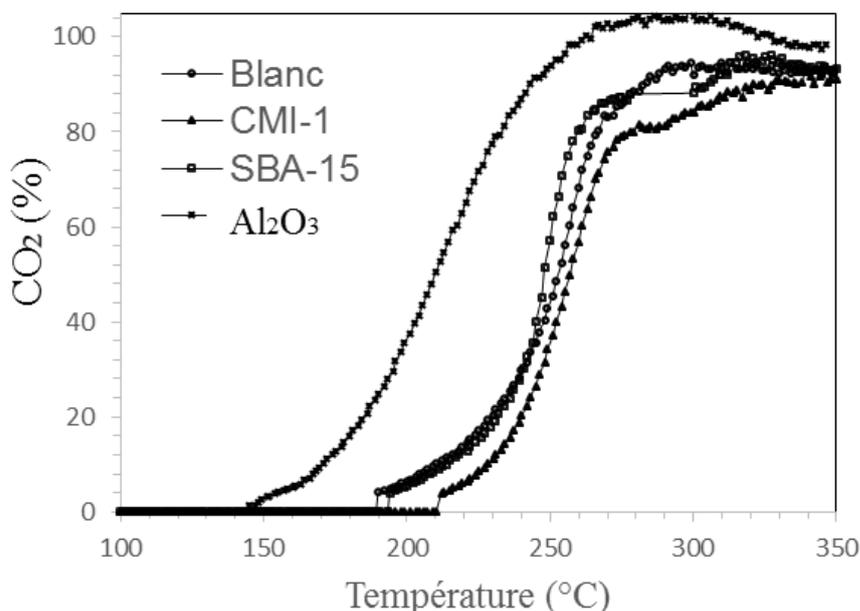


Figure 4.2: Evolution du taux de destruction du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température en présence des supports CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il est observé, sur la figure 4.2 que le CMI-1 et le SBA-15 semblent avoir la même activité catalytique que la cordiérite (test à blanc). Le n-butanol commence à se décomposer en présence du support (SBA-15), à une température ( $T=190^{\circ}\text{C}$ ) bien inférieure à celle de CMI-1 ( $T=220^{\circ}\text{C}$ ). En revanche, les deux supports présentent à peu près la même température  $T_{50}$  (température à laquelle 50% du n-butanol sont convertis en  $\text{CO}_2$ ) que celle trouvée dans le test à blanc. Il paraît donc que les deux supports ne contribuent pas d'une façon notable à l'activité catalytique. Au-delà de  $T_{50}$  ( $T \sim 250^{\circ}\text{C}$ ), la conversion augmente sans cesse jusqu'à la fin de la réaction.

En présence de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la courbe de la dégradation catalytique du n-butanol était déplacée vers des températures inférieures. En effet, la conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  commence à une température de  $147^{\circ}\text{C}$  et s'achève à une température de  $260^{\circ}\text{C}$ . Ces températures sont nettement inférieures à celles trouvées en présence de CMI-1 et SBA-15 (figure 4.2).

Pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus lors de la réaction d'oxydation du n-butanol en présence des supports préparés. Les valeurs des températures nécessaires à la destruction de 50% du réactif ( $T_{50}$ ) en  $\text{CO}_2$  sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1: Températures mesurées pour 50% de conversion du n-butanol ( $T_{50}$ ) en  $\text{CO}_2$  en présence des solides CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Solide	Surface Spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMI-1	846	257
SBA-15	601	248
$\text{Al}_2\text{O}_3$	180	210

Il est généralement accepté lors d'une réaction catalytique hétérogène, que l'activité catalytique est toujours liée aux supports possédant une surface spécifique importante (les supports qui peuvent fournir un espace de contact important entre

le substrat à oxyder et l'oxydant). Les analyses adsorption-désorption d'azote correspondant aux matériaux préparés (tableau 4.1) permettent de prédire qu'un classement d'activité des supports peut être établi par ordre décroissant : CMI-1 ( $846 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > SBA-15 ( $601 \text{ m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Cette prédiction mérite d'être justifiée.

Les résultats présentés dans le tableau 4.1, montrent que l'activité catalytique des solides mésoporeux préparés (CMI-1, SBA-15 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) n'est pas corrélée à leur surface spécifique. Bien que l'alumine qui développe une surface spécifique moins importante ( $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (par rapport aux deux autres solides CMI-1 et SBA-15 ayant la même activité catalytique), elle est la plus active pour l'oxydation totale du n-butanol. En effet, la température  $T_{50}$  de la destruction du n-butanol sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la moins élevée que celle des deux autres solides (plus la température  $T_{50}$  est faible plus le matériau utilisé pour faire la réaction est actif).

L'effet promoteur en termes d'activité offerte par la présence de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est dû à l'existence des sites acides et basiques de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ ) sur sa surface. Ces sites sont responsables à la conversion du n-butanol en butanal par un mécanisme de déshydrogénation oxydante proposé par SEDJAME et coll [17]. La régénération des sites de départ est habituellement réalisée par l'action de l'oxygène moléculaire.

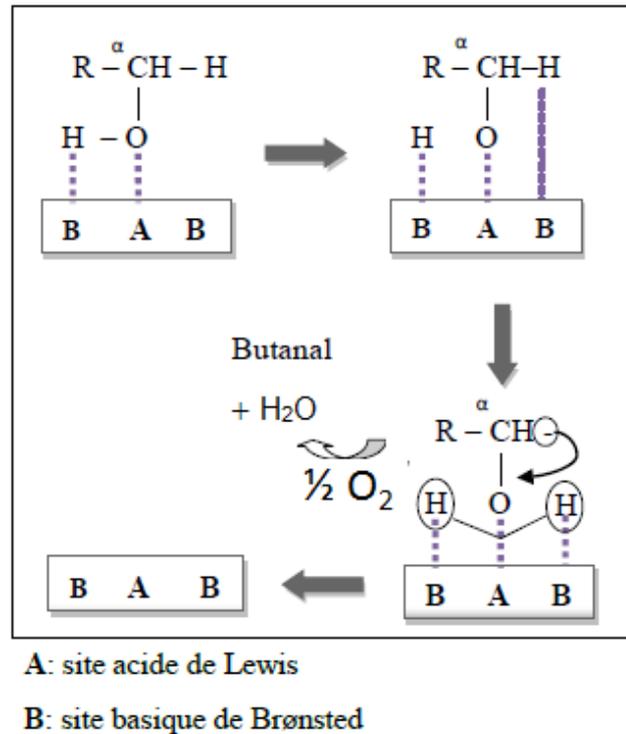


Figure 4.3 : Mécanisme de formation du butanal sur alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence d'oxygène [17].

D'après la littérature, les différentes études menées sur l'oxydation catalytique des alcools primaires ou secondaire montrent que les réactions passent toujours par la formation d'un intermédiaire aldéhyde ou cétone [65, 91]. Dans le cas de l'oxydation du n-butanol, la réaction passe à basse température par la formation du butanal comme produit intermédiaire, ce dernier se transforme par la suite en dioxyde de carbone. Une réaction directe d'oxydation du n-butanol en dioxyde de carbone se produit alors à haute température ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) [17].

L'évolution de la quantité du n-butanol en sortie du réacteur ainsi que le rendement du butanal en fonction de la température en présence des solides mésoporeux préparés sont présentés sur la figure 4.4.

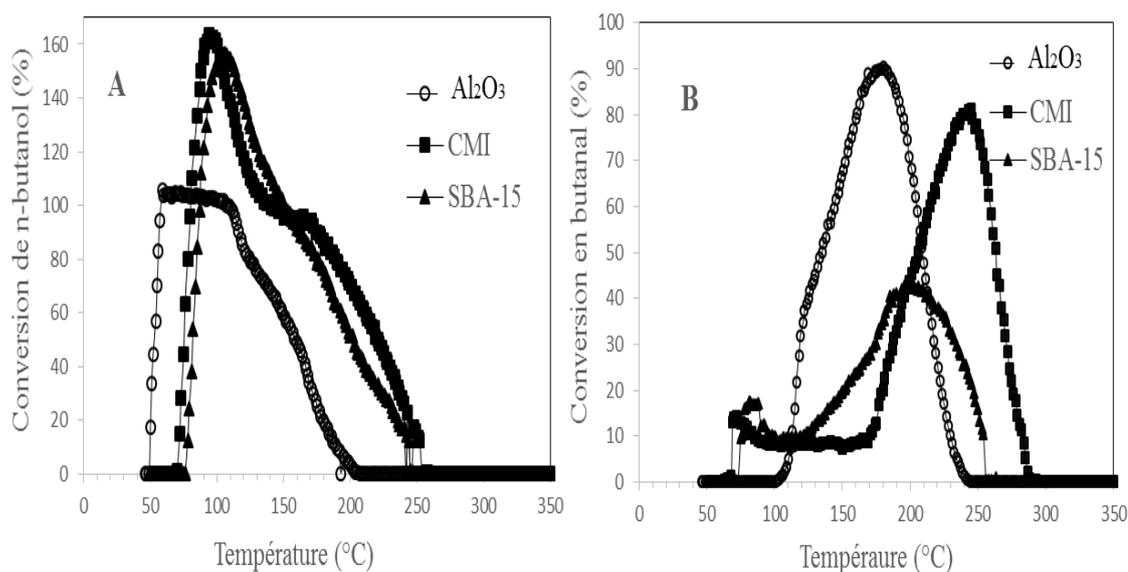


Figure 4.4 : Quantités mesurées(%) en sortie du réacteur lors de l'oxydation du n-butanol sur les solides mésoporeux (CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) A : conversion de n-butanol, B : conversion en butanal

L'évolution du rendement en butanal en fonction de la température (figure 4.4B), montre que les allures des courbes sont d'une forme de cloche est cela quel que soit le solide utilisé.

En présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion en butanal atteint une valeur maximale (90%) à 180°C avant de chuter, alors qu'en présence des solides siliciques, les maximums de conversions en butanal (80% et 43%) sont décalés vers des hautes températures (242°C et 197°C) respectivement pour le CMI-1 et SBA-15 (figure 4.4 B).

Ceci peut s'expliquer par le fait que le n-butanol s'adsorbe et s'accumule à basse température sur les matériaux siliciques : CMI-1 et SBA-15 (figure 4.4 A) qui développent des surfaces spécifiques importantes (tableau 1), empêchant par la suite l'oxydant (l'oxygène) de s'adsorber sur la même surface (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood). Cela a pour conséquence de ralentir la réaction d'oxydation du n-butanol en butanal, donc le produit intermédiaire (butanal) est formé tard en quantité moins importante, influant par la suite sur sa conversion en

CO<sub>2</sub>. En effet, le dioxyde de carbone se forme lorsque la concentration en butanal commence à diminuer.

Les résultats obtenus au cours de cette étude, montrent que, dans certains cas (en absence de l'espèce active), l'activité catalytique n'est pas seulement liée au phénomène de surface, mais elle semble également être gouvernée par d'autres paramètres.

### **IV.2.3. Oxydation catalytique du n-butanol sur des catalyseurs : Métaux nobles supportés (M/support).**

#### **IV.2.3.1. Oxydation du n-butanol sur Pd/CMI-1**

Dans le but de réduire la dépense en énergie nécessaire à la dégradation du n-butanol, des catalyseurs de type métal noble supporté étaient utilisés.

Dans un premier temps, notre étude était focalisée sur l'utilisation des catalyseurs : Pd supporté sur CMI-1. Deux raisons ont déterminé notre choix sur la sélection du CMI-1 comme support catalytique dans cette étape préliminaire :

- son inertie vis-à-vis la réaction étudiée.
- sa grande surface spécifique.

Un test préliminaire de l'effet de la teneur en palladium sur la réaction d'oxydation du n-butanol est réalisé sur le catalyseur Pd/CMI-1.

#### **IV.2.3.2. Effet de la teneur en palladium**

Trois catalyseurs de différente teneur en palladium ont été testés. La réaction se déroule toujours dans les mêmes conditions.

L'examen des produits issus de la réaction d'oxydation catalytique du n-butanol en présence du catalyseur Pd/CMI-1, montre que la réaction conduit à la formation du

dioxyde de carbone, de l'eau et du butanal comme produit intermédiaire (aucuns autres produits ne sont détectés dans nos conditions expérimentales).

Il est intéressant de signaler que probablement l'oxydation ménagée d'un alcool primaire peut conduire soit à la formation :

- D'un aldéhyde, ce dernier peut à son tour être transformé partiellement ou complètement en acide par son oxydation
- D'un ester par la réaction entre l'acide formé et l'alcool non transformé

Le suivi de la conversion du polluant (n-butanol) et la formation des produits d'oxydation en fonction de la température, nous permet également d'avoir des informations précieuses sur un chemin réactionnel préférentiel.

Les courbes de l'évolution du taux de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$ , en présence du catalyseur Pd/CMI-1 (avec différentes teneurs en palladium) sont présentées sur la figure 4.5.

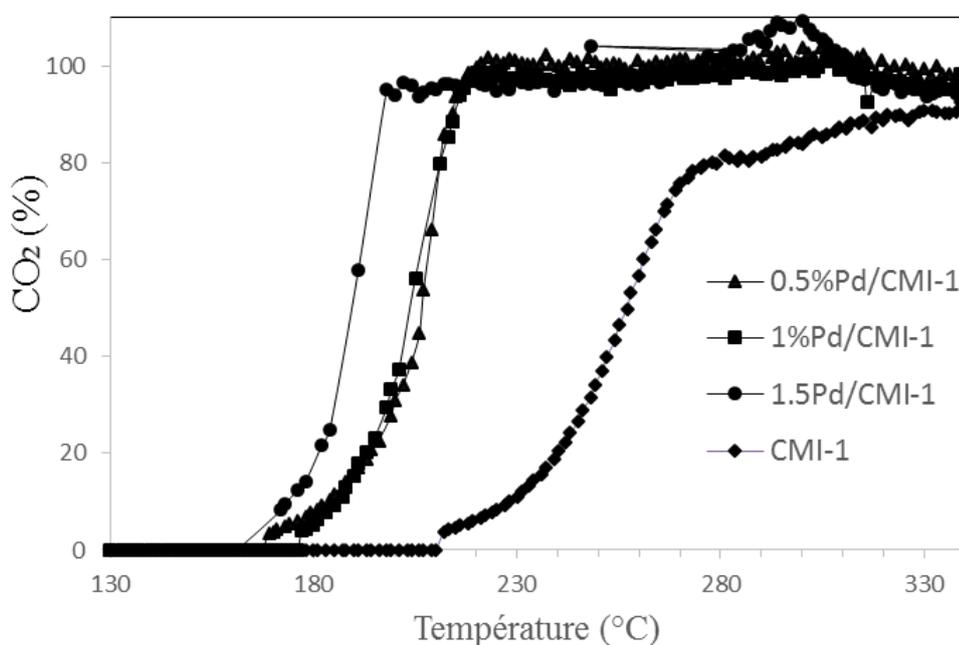


Figure 4.5 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température, en présence du catalyseur Pd/CMI-1 : Effet de la teneur en palladium

Les courbes présentées dans la figure ci-dessus montrent clairement que le support CMI-1 est moins efficace que le catalyseur à base de palladium (Pd/CMI-1) pour la combustion catalytique du n-butanol. En effet, la comparaison entre le support imprégné au palladium (catalyseur moins chargé 0.5%Pd/CMI) et le support seul CMI-1 (avant l'imprégnation), nous permet de constater une diminution considérable des températures de conversion ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) du n-butanol en  $\text{CO}_2$ . Un écart de  $50^\circ\text{C}$  est observé pour  $T_{50}$ , alors que l'écart a augmenté pour atteindre  $100^\circ\text{C}$  pour la  $T_{90}$ . On peut déduire donc que la présence du palladium améliore la performance catalytique du support d'une manière significative. De ce fait, l'espèce active (palladium) agit comme un promoteur de cette réaction d'oxydation.

Pour les catalyseurs à base de palladium Pd/CMI-1 (différent teneur), les courbes de conversion du n-butanol (figure 4.6 A), ainsi que les courbes du rendement en  $\text{CO}_2$  (figure 4.5), possèdent la même allure, affirmant un comportement similaire du palladium au cours de la réaction étudiée quelle que soit sa teneur.

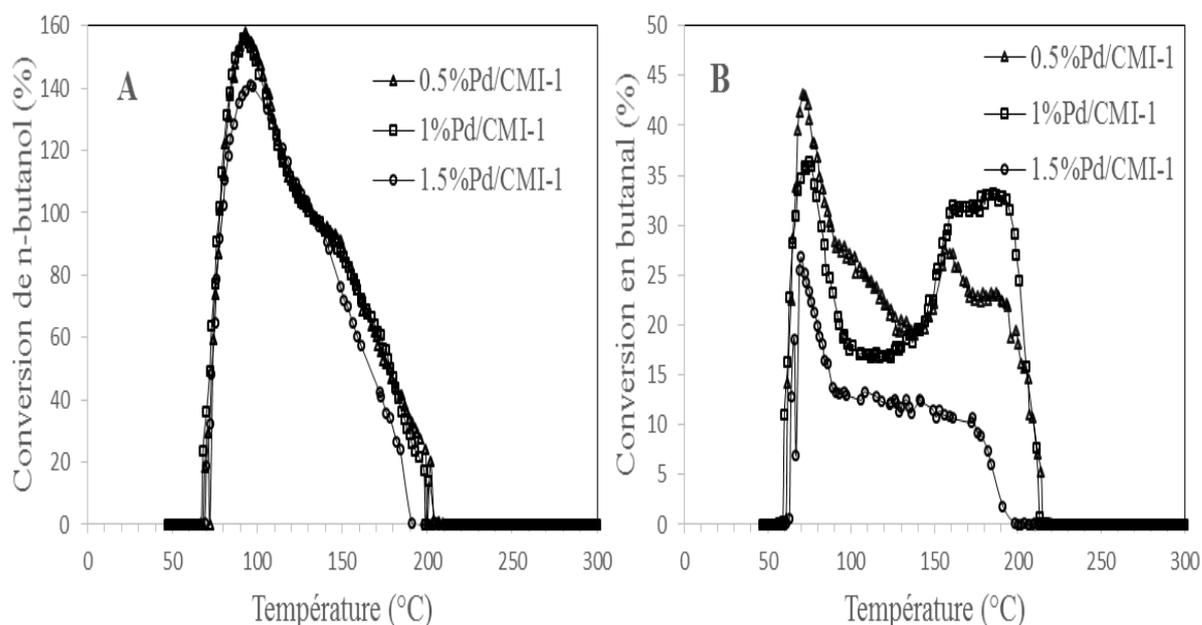


Figure 4.6 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence du catalyseur Pd/CMI-1 : Effet de la teneur en palladium.

Sur la figure 4.6 A, les courbes représentant l'évolution du taux de conversion de n-butanol en fonction de la température montrent une forte adsorption du n-butanol au début de la réaction pour les trois catalyseurs. Cela est dû à la surface importante offerte par le support (CMI-1). Le suivi quantitatif de la formation du butanal en fonction de la température au cours de la réaction d'oxydation étudiée (figure 4.6 B), montre que l'apparition du butanal se fait à la même température pour les trois catalyseurs. La conversion en butanal atteint une valeur maximale d'environ 25%, 35% et 43% vers 70°C avant de chuter pour les catalyseurs 1.5%Pd/CMI-1, 1%Pd/CMI-1 et 0.5%Pd/CMI-1 respectivement. Le faible taux de conversion en butanal observé sur le catalyseur le plus chargé en palladium peut être traduit par la transformation aussitôt du butanal en CO<sub>2</sub>. Cette constatation est en accord avec l'hypothèse décrite suite aux travaux de SEDJAME et coll. [17], permettant de connaître le chemin réactionnel préférentiel de dégradation du n-butanol. Ces auteurs proposent un mécanisme linéaire selon lequel le n-butanol se convertit en butanal avant que ce dernier s'oxyde à son tour en dioxyde de carbone et en eau. P. PAPAETHIMIOU et coll. [65] ont également confirmé lors de leur étude menée sur l'oxydation du n-butanol, que la transformation de cet alcool en CO<sub>2</sub> via le butanal était le chemin réactionnel préférentiel en présence de catalyseurs métallique Pd, Pt et Co.

Il faut également signaler que d'autres auteurs comme GOLODET et coll. [186], proposent un mécanisme parallèle selon lequel l'alcool primaire s'oxyde d'abord en aldéhyde puis en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O d'une part, et d'autre part l'alcool pourrait s'oxyder directement en CO<sub>2</sub> sans passer par une formation de l'aldéhyde.

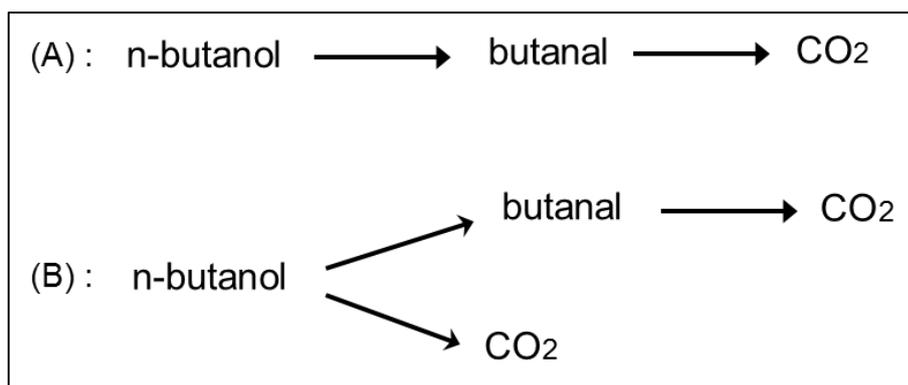


Figure 4.7 : Mécanismes proposés pour la dégradation catalytique du n-butanol

A : Mécanisme linéaire [17, 65].

B : Mécanisme parallèle [186].

En comparant les catalyseurs Pd/CMI-1 (de différente teneur en palladium), les courbes de rendements en CO<sub>2</sub> pour le catalyseur le moins chargé (0.5%Pd/CMI-1) et celui (1%Pd/CMI-1), sont presque superposables. Un léger écart est observé pour le catalyseur 1.5%Pd/CMI-1 (figure 4.5).

Les valeurs de la température nécessaire à la destruction de 50% (T<sub>50</sub>) et 90% (T<sub>90</sub>) du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence du catalyseur Pd/CMI-1 (différente teneur) sont présentées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2: Températures mesurées pour 50% de conversion du n-butanol (T<sub>50</sub>) en présence du catalyseur Pd/CMI-1 (différente teneur)

catalyseur	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
CMI-1	257	318
0.5%Pd/CMI-1	207	218
1%Pd/CMI-1	205	216
1.5%Pd/CMI-1	190	204

D'après les données du tableau 4.2, on remarque que l'augmentation de la teneur en palladium dans le catalyseur permet de réduire les températures de conversion T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub> du n-butanol en CO<sub>2</sub>. Une conversion de 90% en CO<sub>2</sub> a été obtenue à

204, 215 et 218°C respectivement pour les catalyseurs (1.5%Pd/CMI-1, 1%Pd/CMI-1 et 0.5%Pd/CMI-1).

La légère différence d'activité entre le catalyseur le plus chargé en palladium (1.5%Pd/CMI-1), et le moins chargé (0.5%Pd/CMI-1) (pour une quantité trois fois plus importante de palladium, seulement 14°C de différence sont observés pour 90% de conversion en CO<sub>2</sub>), nous a ramené de garder le catalyseur le moins chargé pour la suite de travail.

Il est à signaler que l'avantage majeur de l'utilisation d'un catalyseur supporté réside dans la faible quantité de métal nécessaire pour avoir un catalyseur actif

#### **IV.2.3.3. Effet de l'eau**

L'eau est généralement présente au cours du traitement des effluents gazeux (c'est un produit de la combustion), mais sa teneur est bien supérieure à celle qui serait obtenue par le seul fait de l'oxydation, parce que l'air à épurer est souvent humide. Alors pour effectuer les expériences du traitement de COV dans les conditions réelles (semblables aux conditions impliquées dans la pratique industrielle courante), il est nécessaire d'ajouter de l'eau au mélange réactionnel initial.

D'une manière générale, l'eau se comporte comme un inhibiteur de la réaction d'oxydation catalytique des COV, cependant son effet est plus ou moins prononcé suivant d'une part la nature des COV à traiter et d'autre part le type du support catalytique à utiliser .

Lors de leurs travaux basés sur l'oxydation d'un mélange de COV (benzène et acétate d'éthyle) en présence du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> dopé au tungstène (W<sup>6+</sup>), P. PAPAETHIMIOU et coll. [94], ont constaté que l'eau n'affecte pas de la même manière la conversion des deux COV formant le mélange. En effet, en mélange l'effet inhibiteur de l'eau semble être plus prononcé pour la conversion de l'acétate d'éthyle en CO<sub>2</sub>, car une adsorption compétitive entre les molécules d'eau et celles d'acétate d'éthyle est observée, alors que l'effet de l'eau semble moins important pour l'oxydation du benzène (molécule apolaire).

La comparaison de la performance catalytique du platine supporté sur un support hydrophobe SDB (Styrène Divinylbenzène copolymère) et un support fortement hydrophile (Alumine) vis-à-vis de l'oxydation du toluène a été étudiée par WU et

CHANG [108]. Les caractéristiques physiques (la surface totale et la dispersion du platine) pour les deux catalyseurs sont similaires, mais le catalyseur le plus hydrophobe a démontré une meilleure activité.

Sedjame et coll. [17] ont aussi démontré l'effet inhibiteur des vapeurs d'eau sur l'élimination oxydative du n-butanol sur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  car l'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine (support hydrophile) conduit à un effet masquant des sites actifs .

Dans cette partie, pour étudier l'effet de la présence de 3% d'eau dans le flux réactionnel sur la conversion du n-butanol, le catalyseur sélectionné auparavant (0.5%Pd/CMI-1), a été impliqué dans cette réaction d'oxydation en présence et en absence d'eau.

La figure 4.8 illustre l'évolution du taux de conversion du n-butanol et le rendement en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température pour le catalyseur 0.5%Pd/CMI-1 (sans eau) et 0.5%Pd/CMI-1 (avec eau).

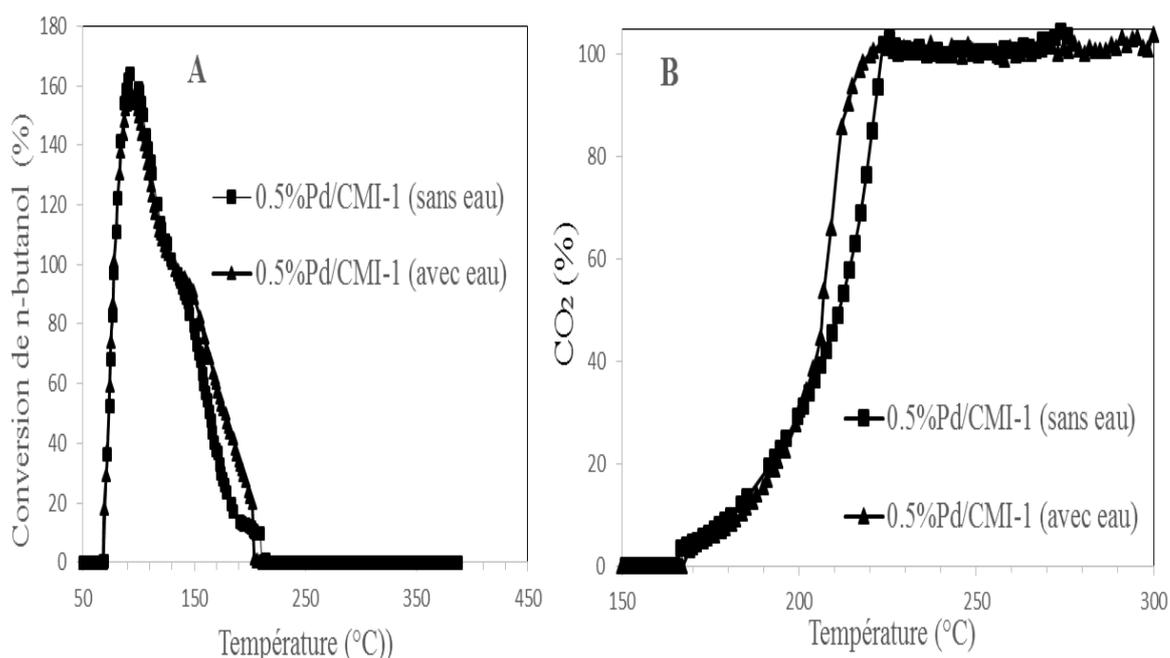


Figure 4.8 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : rendement en  $\text{CO}_2$  formé), en présence du catalyseur 0.5%Pd/CMI-1 : Effet de l'eau

Les courbes représentant l'évolution du taux de conversion du n-butanol en fonction de la température (Figure 4.8.A), se caractérisent par une forte adsorption du n-butanol sur le catalyseur 0.5%Pd/CMI-1 au début de la réaction (à basse température) et cela en présence ou en absence d'eau.

Ces constatations montrent que l'activité absorbitive du support silicique CMI-1 n'est pas affectée par la présence d'eau. En effet, les courbes de conversion du n-butanol présentés dans la figure 4.8 A sont presque superposables, indiquant ainsi que la vapeur d'eau ne pourrait pas gêner l'adsorption du n-butanol sur les sites du palladium. De même, la conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> paraît aussi intacte par la présence d'eau. Les valeurs de T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub> pour l'oxydation totale du n-butanol ont été obtenue à 207, 210 et 214, 220°C respectivement pour les catalyseurs 0.5%Pd/CMI-1 (avec eau) et 0.5%Pd/CMI-1 (sans eau) (Figure 4.8.B).

Des résultats similaires ont été trouvés au cours de l'oxydation du méthyl isobutylcétone (MIBK) en présence du catalyseur Pd/HFAU où la présence d'eau influe légèrement sur l'activité de ce catalyseur [187].

Les résultats obtenus lors de notre étude révèlent le caractère hydrophobe du CMI-1. En effet, La réactivité des matériaux mésoporeux à base de silice est essentiellement gouvernée par la nature des groupements présents à leur surface, parmi lesquels les groupements silanols (Si-OH) et les ponts siloxanes (Si-O-Si) [188]. Les siloxanes sont considérés comme des sites hydrophobes, ils peuvent être générés par une condensation de deux silanols adjacents (déhydroxylation) au cours du traitement thermique du solide (plus le taux de condensation des groupements silanols est grand plus le caractère hydrophobe du solide est important) [189,190].

#### **IV.2.3.4. Effet de la nature du métal**

Comme signalé auparavant, le matériau silicique (CMI-1) employé en tant que support dans l'oxydation du n-butanol n'a pas un effet catalytique sur la conversion de cet alcool. L'élément déterminant l'activité du catalyseur est bien le métal noble. La performance catalytique observée du catalyseur à base de palladium supporté (Pd/CMI-1) pour la destruction du n-butanol, nous a encouragé à utiliser d'autres

métaux nobles supportés afin de comparer leur performance catalytique pour la réaction d'oxydation étudiée.

Quatre métaux nobles ont été choisis à savoir le Pt, Pd, Rh et Au supportés sur CMI-1 pour faire une étude comparative sur le catalyseur le plus actif (les catalyseurs sont préalablement calcinés et réduits). La réaction d'oxydation du n-butanol est conduite en présence de vapeur d'eau.

La conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température de la réaction est présentée dans la Figure 4.9.

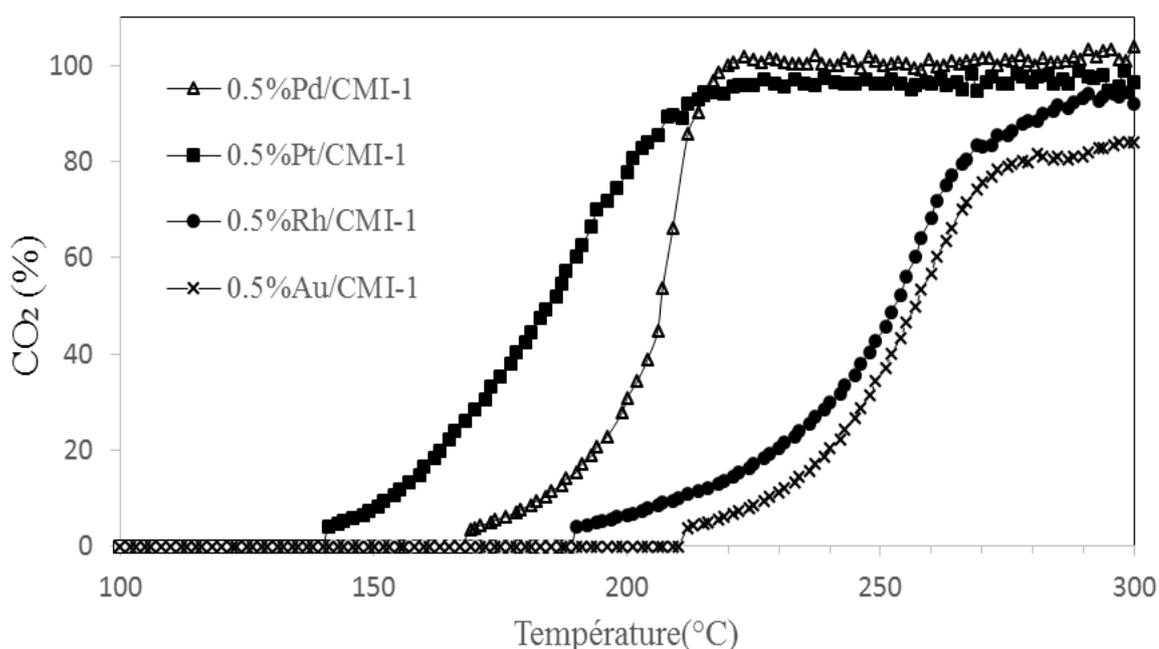


Figure 4.9 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de quelques métaux nobles (Pt, Pd, Rh et Au) supportés sur CMI-1

La comparaison de l'activité catalytique des métaux nobles supportés sur CMI-1, a été effectuée à iso-conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en fonction des températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ), où la réaction catalytique atteint un taux de conversion de 50 % et 90% du n-butanol en  $\text{CO}_2$ .

Le tableau 4.3 présente les valeurs de  $T_{50}$  et  $T_{90}$  de la réaction d'oxydation du n-butanol sur chacun des catalyseurs utilisés.

Tableau 4.3: Températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de différents catalyseurs (Pd/CMI-1, Pt/CMI-1, Rh/CMI-1 et Au/CMI-1)

catalyseurs	Taux de dépôt du métal (%)	T(Å)	D(%)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
0.5%Pd/CMI-1	100	11	-	207	218
0.5%Pt/CMI-1	60	14	66	184	208
0.5%Rh/CMI-1	120	17	50	254	287
0.5%Au/CMI-1	100	-	-	257	305
CMI-1	-	-	-	257	318

T(Å) : taille de particule déterminée par MET

La constatation extraite d'après la figure 4.9, montre que la présence du platine accroît encore une fois l'activité catalytique du support puisqu'il permet d'initier l'oxydation complète du n-butanol en  $\text{CO}_2$  à une température relativement basse. Sur la base des valeurs de  $T_{50}$ , la performance catalytique de nos catalyseurs peut être établie selon un ordre décroissant: Pt/CMI-1>Pd/CMI-1>>Rh/CMI-1>Au/CMI-1.

Une étude comparative d'une série de métaux nobles supportés sur l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , pour l'oxydation du monoxyde de carbone CO et deux autres types de COV (éthanol et toluène) a été réalisée par SANTOS et coll. [49]. Ces auteurs ont trouvé que la performance catalytique de différents catalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol et toluène suit le classement suivant : Pt>Pd>Rh>IR>Au.

Les résultats présentés dans tableau 4.3 montrent que la présence du catalyseur Rh/CMI-1 conduit à une conversion de 50% et 90% du n-butanol en  $\text{CO}_2$  à 254°C et 287°C respectivement, le catalyseur Au/CMI-1 conduit à une conversion moins importante ( $T=257^\circ\text{C}$  pour 50% et  $T>300^\circ\text{C}$  pour 90% de conversion). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en présence du support seul CMI-1 ( $T_{50} = 257^\circ\text{C}$  et  $T_{90} = 318^\circ\text{C}$ ) (Tableau 4.3), montre les très faibles performances de Rh et Au vis-à-vis la réaction d'élimination du n-butanol.

En s'appuyant sur les résultats de caractérisation de nos catalyseurs, la mauvaise activité du catalyseur Au/CMI-1 vis-à-vis la réaction de destruction catalytique du n-butanol, peut être liée à l'inaccessibilité des particules d'or aux réactifs (encapsulation des sites actifs dans la charpente silicique). En effet, l'analyse par la microscopie électronique en transmission (MET), a montré l'absence de ces particules dans le support (petites particules non détectables) (chapitre III).

D'autre part, SCHUBERT et coll. [25] ont conclu lors de leur étude menée sur l'oxydation du monoxyde de carbone que les catalyseurs à base d'or supporté sur les oxydes inertes et irréductibles comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$ , sont très peu actifs alors que ceux employant des oxydes réductibles comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ , sont très actifs.

En ce qui concerne le catalyseur Rh/CMI-1, on peut constater que malgré ses propriétés attractives par rapport aux autres catalyseurs : une quantité importante en rhodium (taux de dépôt = 120%), bien dispersée (taux de dispersion = 50%) sur la surface du solide, le catalyseur se montre inefficace pour la destruction du n-butanol (un faible pouvoir oxydant du Rh dans ces conditions).

En présence du catalyseur Pt/CMI-1 une conversion de 50% est obtenue à  $184^\circ\text{C}$ , elle atteint 90% à  $208^\circ\text{C}$ , tandis que pour le catalyseur Pd/CMI-1, les 50% et 90% de conversion sont obtenues à des températures égales 207 et  $214^\circ\text{C}$  respectivement (tableau 4.3).

De nombreuses études portaient sur l'oxydation catalytique de COV en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés, ont montré le pouvoir oxydant élevé du platine et palladium par rapport aux autres métaux [59]. Cette supériorité peut être attribuée à la taille et la dispersion de particules du métal. En effet, il été prouvé que les catalyseurs à base du platine et palladium supportés montrent une forte dépendance de l'activité catalytique avec la taille et la dispersion des particules du métal [191, 192].

Dans notre cas, Bien que le catalyseur Pt/CMI-1 possède de particules de taille ( $14\text{\AA}$ ) plus grande que celle mesurée dans le catalyseur Pd/CMI-1 ( $11\text{\AA}$ ), cependant il apparait comme le plus actif pour la combustion du n-butanol. En effet, le catalyseur Pt/CMI-1 a permis d'initier la dégradation du n-butanol en  $\text{CO}_2$  à une température relativement basse (figure 4.9).

L'examen de l'hypothèse qui propose un mécanisme linéaire selon lequel l'alcool primaire s'oxyde toujours en aldéhyde, puis ce dernier se transforme à son tour en dioxyde de carbone et en eau, nous laisse penser que la supériorité du platine pour l'oxydation catalytique totale de n-butanol en CO<sub>2</sub> semble être en lien avec sa haute capacité de former aisément le butanal comme produit intermédiaire (figure 4.10).

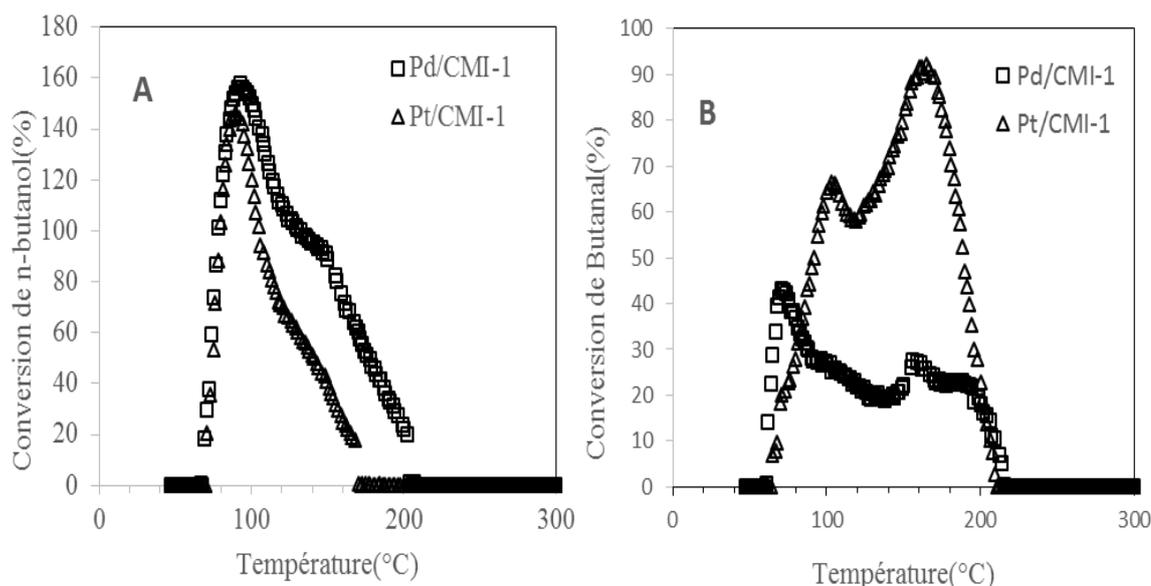
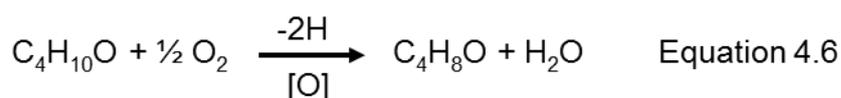


Figure 4.10 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence des catalyseurs Pd/CMI-1 et Pt/CMI-1 : Effet de la nature du métal

Dans le cas de la réaction d'oxydation catalytique d'un alcool primaire (n-butanol) par l'oxygène moléculaire en présence des catalyseurs à base de platine et palladium supportés, le mécanisme généralement accepté pour cette réaction est une déshydrogénation oxydante avec la perte de deux atomes d'hydrogène et la formation d'un groupement carbonylé (butanal) [193, 194].



Les études portées sur la réaction d'oxydation des alcools selon le mécanisme de déshydrogénation oxydante, montrent que la réaction à lieu plus rapidement sur une surface métallique que sur une surface oxydée. En effet, des mesures

électrochimiques [195] ou par spectroscopie d'absorption des rayons X [196] confirment que le site actif (Pt ou Pd) est généralement détecté sous forme réduite pendant la réaction d'oxydation.

P. DEGE et ses collaborateurs, ont confirmé aussi que le platine et le palladium sous leur forme réduite ( $Pt^0$  et  $Pd^0$ ) sont les plus actifs pour la réaction d'oxydation d'alcools [64].

La réaction d'oxydation d'alcools en présence du platine ou du palladium selon le mécanisme de de Langmuir-Hinshelwood, implique une  $\beta$ -élimination d'un alcool préalablement adsorbé et dissocié sur la surface métallique. Les deux atomes d'hydrogènes adsorbés à la surface du métal (espèces Hydrures-métal) réagissent ensuite avec l'oxygène adsorbé pour former une molécule d'eau et libérer les sites actifs (Figure 4.11).

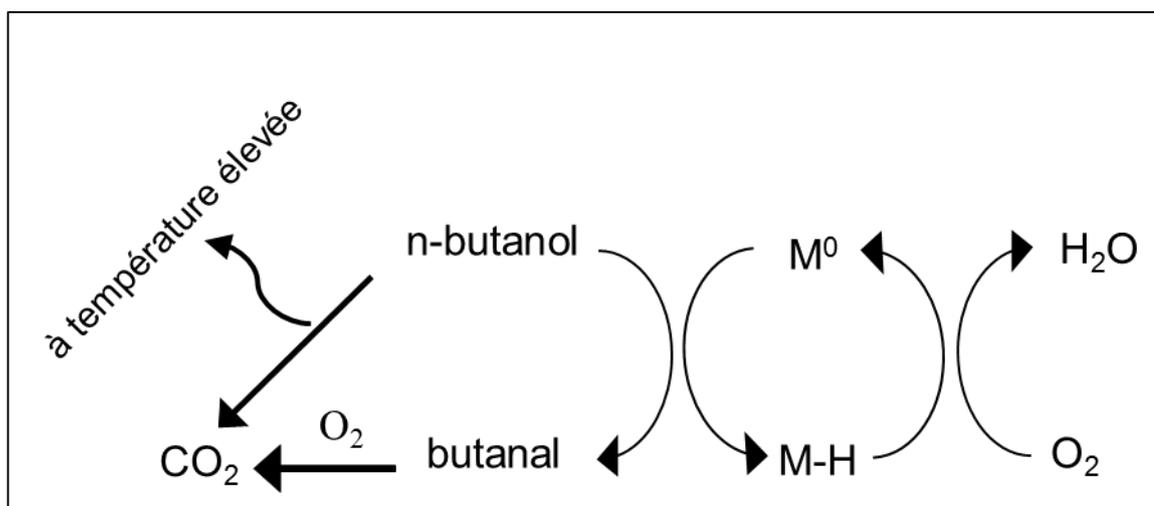


Figure. 4.11 : Schéma représentatif de l'oxydation du n-butanol en présence d'un catalyseur : métal noble supporté

$M^0$  : Surface du métal (forme réduite).

M-H : espèce Hydrure-Métal.

Il apparait finalement que la faible activité du Pd/CMI-1 (par rapport le Pt/CMI-1) pourrait alors être expliquée par la présence d'une quantité moins importante de l'espèce réduite ( $Pd^0$ ) difficilement formée que ( $Pt^0$ ) par auto réduction pendant la

réaction d'oxydation. En effet le mécanisme réactionnel (figure 4.11) implique la formation de l'espèce palladium-hydrure (Pd-H) plus stable que l'espèce platine-hydrure (Pt-H) [64].

#### **IV.2.3.5. Etude de la performance catalytique du catalyseur bimétallique**

##### **(Fe et Au) supportés sur SBA-15**

L'idée de préparer un catalyseur mixte à base de deux métaux, afin de combiner leur avantage dans les réactions d'oxydation des COVs a attiré beaucoup d'attention. Des solides à base de systèmes bimétalliques Fe-Au ont été utilisés dans plusieurs réactions d'oxydation et en particulier dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) [197].

Pour notre part nous nous sommes intéressés à étudier la performance d'un catalyseur bimétallique (Fe et Au) supportés sur SBA-15 dans l'élimination catalytique du n-butanol.

La Figure 4.12 présente l'évolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs monométalliques Au/CMI-1, Fe-SBA-15 et le catalyseur bimétallique Au/Fe-SBA-15.

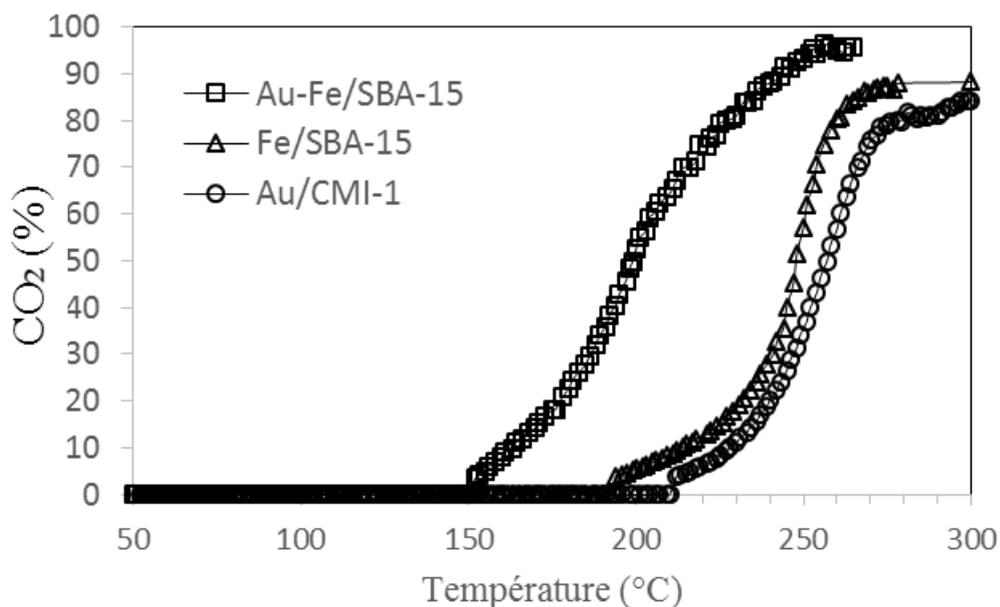


Figure. 4.12 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en présence de catalyseurs monométalliques (Au/CMI-1, Fe-SBA-15) et bimétallique Au-Fe/SBA-15

Les valeurs de  $T_{50}$  et  $T_{90}$  pour l'oxydation totale du n-butanol sont présentées dans le tableau 4.4.

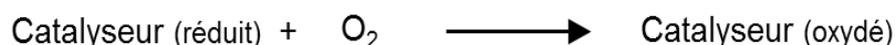
Tableau 4.4: Températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de catalyseurs monométalliques (Au/CMI-1, Fe-SBA-15) et bimétallique Au/Fe-SBA-15

catalyseur	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Au/Fe-SBA-15	199	243
Fe-SBA-15	248	301
Au/CMI-1	257	305

La figure 4.12 montre que la conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  sur le catalyseur bimétallique Au/Fe-SBA-15, commence à une température bien inférieure à celle trouvée en présence de catalyseurs monométalliques : Au/CMI-1 et Fe-SBA-15.

Les résultats présentés dans le tableau 4.4 montrent que le solide Fe/SBA-15 ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants pour la conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  ( $T_{50} = 248^\circ\text{C}$  et  $T_{90} = 301^\circ\text{C}$ ). Une amélioration remarquable de l'activité de ce solide a été observée après son imprégnation par l'or ( $T_{50}$  diminue de  $50^\circ\text{C}$  et  $T_{90}$  diminue de  $58^\circ\text{C}$ ).

Le mécanisme redox proposé par Mars et Van Krevelen pour l'oxydation des hydrocarbures en présence de catalyseurs de type oxydes de métaux, repose notamment sur l'intervention de l'atome d'oxygène du réseau de l'oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) comme une espèce active. L'oxygène perdu par le catalyseur (oxyde de métal) est généralement régénéré par l'oxygène de la phase gazeuse [198]. Les étapes de la transformation d'un hydrocarbure ( $\text{H}_A$ ) en composé carbonylé ( $\text{H}_B$ ) sur un oxyde de métal sont présentées ci-dessous.



Selon ce mécanisme, l'étape cinétiquement limitante est souvent la première étape qui correspond à la réduction du catalyseur. Plus l'énergie de la liaison entre le métal et l'oxygène dans l'oxyde de métal est forte, plus la libération de l'oxygène

est difficile et par conséquent, l'activité catalytique du catalyseur est faible [199]. Sur la base de ces explications, il paraît donc que la force de liaison (métal-oxygène) est considérée comme l'un des paramètres primordiaux permettant de donner une bonne indication sur l'activité catalytique d'un oxyde donné vis-à-vis l'oxydation totale de COV. Il est à préciser également que d'autres paramètres comme la surface, les défauts géométriques de surface, la présence de promoteurs, peuvent influencer sur l'activité catalytique des catalyseurs oxydes [198, 200].

L'incorporation de l'or dans le solide Fe-SBA-15 par imprégnation, permettait d'accroître l'activité catalytique de ce matériau pour la combustion du n-butanol. Un taux de conversion (50% et 90%) du n-butanol en CO<sub>2</sub> est observé respectivement à ( $T_{50} = 199^{\circ}\text{C}$  et  $T_{90} = 243^{\circ}\text{C}$ ) (Tableau 4.4).

L'effet promoteur en termes d'activité offert par l'or au solide mésoporeux à base de fer (Fe-SBA-15), pourrait être dû à une forte dispersion des particules d'or sur la surface importante du solide ( $S = 985 \text{ m}^2/\text{g}$ ), conduit par la suite à un effet de synergie entre l'or et le fer du réseau cristallin. En effet, au cours des travaux basés sur l'oxydation d'une série de COV (2-propanol, méthanol, l'éthanol, l'acétone et le toluène) sur un catalyseur Au supporté sur oxyde de fer (Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), S. MINICO [47, 201] a montré que la plus grande activité de ce catalyseur a été attribuée à la forte capacité de l'or à affaiblir la liaison Fe–O, ce qui permet d'augmenter la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin et favorise par la suite l'oxydation.

L'activité très encourageante observée avec le catalyseur à base d'or supporté sur le solide Fe-SBA-15 (préparé par une synthèse directe : fer inclus dans le réseau cristallin du support silicique), permet de prévoir qu'il serait possible d'avoir un catalyseur d'activité comparable à celle des catalyseurs (métaux nobles supportés) largement étudiés.

#### **IV.2.3.6. Effet de la nature du sel précurseur**

Comme Pt /CMI-1(préparé par un sel précurseur chloré H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) semble être le catalyseur le plus actif ( $T_{50} = 184^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{90} = 208^{\circ}\text{C}$ ) parmi les catalyseurs testés jusqu'à présent dans la réaction d'oxydation du n-butanol (Tableau 4.3), il est naturel de garder ce système de catalyseur (platine supporté sur CMI-1) tout en

changeant la nature du sel précurseur, afin de vérifier l'impact de l'environnement du platine sur la performance catalytique de ce système. De ce fait un autre sel précurseur de platine non chloré Pt(acac), (acac : acétylacétonate) a été utilisé. Les catalyseurs préparés par les deux sels précurseurs ( $H_2PtCl_6$  et Pt(acac)) ont été par la suite soumis à un traitement thermique visant à stabiliser l'espèce active dans la charpente silicique et d'assurer la décomposition des différents produits utilisés lors de leur imprégnation.

Il est bien connu que le procédé de préparation de supports [202] et la nature des précurseurs métalliques (sels chlorés ou azotés) utilisés pendant l'imprégnation [203], peuvent affecter les propriétés des catalyseurs.

Par ailleurs, au cours de ses travaux, D. ROTH. [204] a montré que la calcination sous air des catalyseurs préparés par des précurseurs chlorés, ne permettait pas l'élimination complète des ions chlorures provenant de ces précurseurs.

Les courbes de l'évolution du taux de conversion du n-butanol en  $CO_2$  en fonction de la température pour le système de catalyseurs Pt /CMI-1 préparés à partir de différents précurseurs sont présentés dans la figure 4.13.

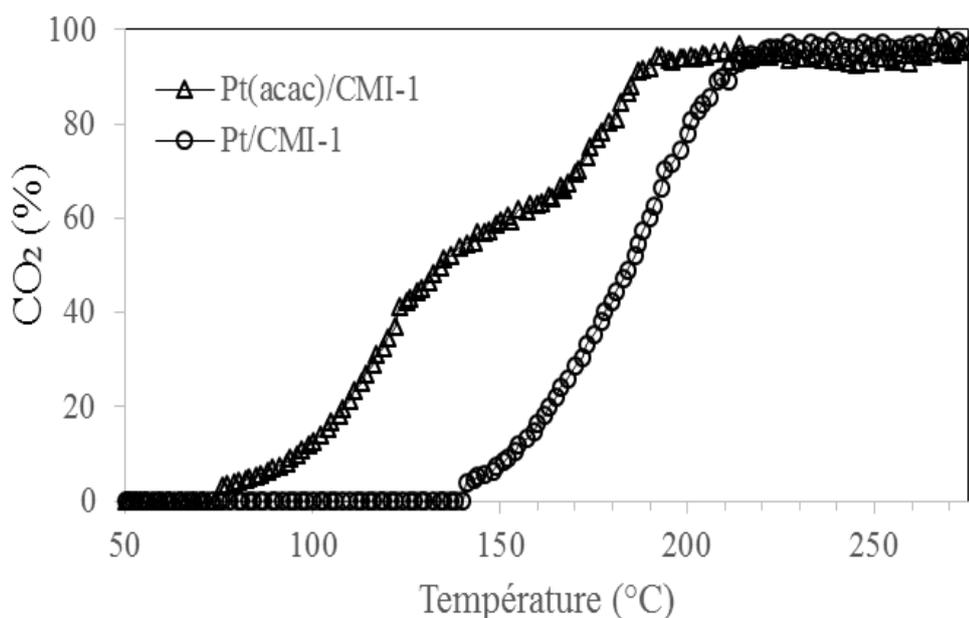


Figure 4.13 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en  $CO_2$  en fonction de la température : Effet de la nature du sel précurseur du platine

Les valeurs de  $T_{50}$  et  $T_{90}$  pour l'oxydation totale du n-butanol sont présentées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de catalyseurs (Pt/CMI-1 et Pt(acac)/CMI-1)

catalyseur	D(%)	T(Å)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Pt/CMI-1	66.7	14 <sup>a</sup>	184	208
Pt (acac)/CMI-1	57	14.87 <sup>b</sup>	134	186

D : dispersion du métal (déterminé par chimisorption d'hydrogène), T(Å) : taille de particule : (a) déterminée par analyse MET, (b) calculée à partir de la dispersion selon l'hypothèse de Hugues et coll. [130]

Les résultats de la présente étude montrent clairement d'après la figure 4.13, que le système de catalyseur Pt/CMI-1 préparé à partir du précurseur non chloré : Pt (acac), est plus actif que celui préparé par un précurseur chloré :  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . En effet, la  $T_{50}$  diminue de 184°C à 130°C, alors que  $T_{90}$  diminue de 208°C à 191°C (Tableau 4.5).

Cette augmentation d'activité catalytique observée sur le catalyseur à base de platine non chloré Pt(acac)/CMI-1, est attribuée à sa capacité de convertir facilement du n-butanol en butanal. Il est à signaler qu'à basse température, l'oxydation du n-butanol en  $\text{CO}_2$  passe par la formation du butanal comme produit intermédiaire.

Les graphiques suivant comparent les taux de conversion du n-butanol (figure 4.14 A) et les rendements en butanal (figure 4.14 B) en fonction de la température sur Pt/CMI-1 et Pt(acac)/CMI-1.

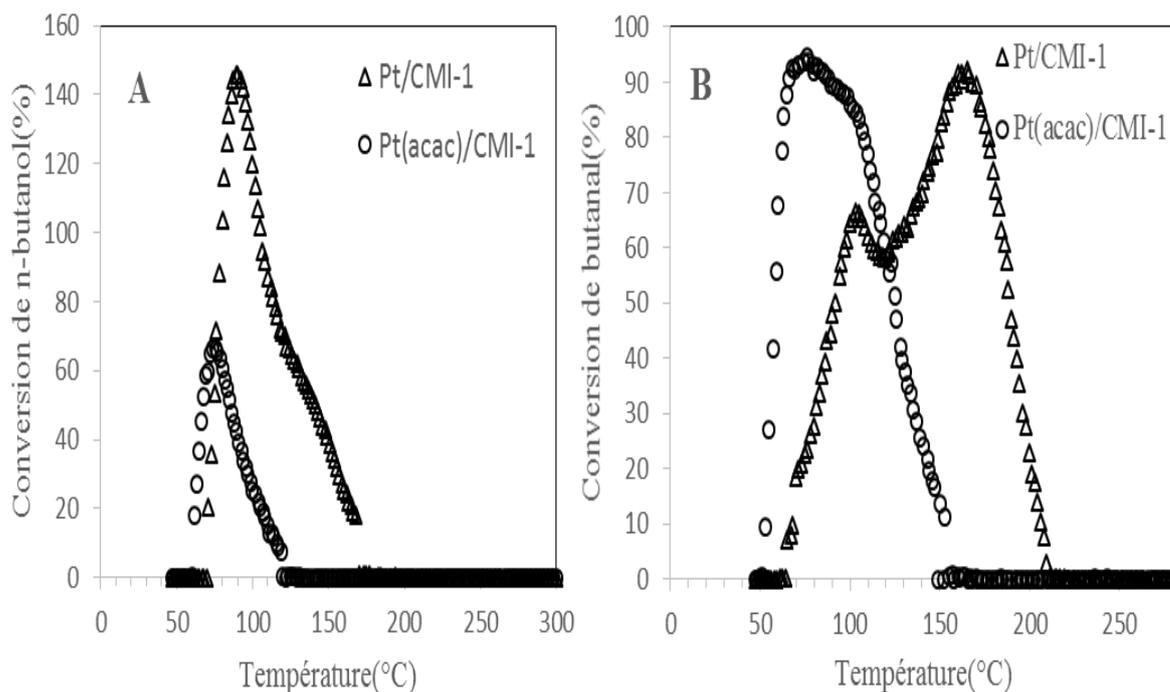


Figure 4.14 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température (A : conversion du n-butanol, B : conversion en butanal), en présence du catalyseur Pt/CMI-1 : Effet de la nature du sel précurseur du platine.

Quel que soit le sel précurseur utilisé (Pt (acac) ou  $H_2PtCl_6$ ), l'ajout de platine augmente le pouvoir oxydant du catalyseur. La formation du butanal en quantité importante est observée sur les deux catalyseurs. Cependant, l'oxydation du n-butanol en butanal étant plus facile sur le catalyseur non chloré. le n-butanol est convertit à 95% en butanal à 76°C sur Pt(acac)/CMI-1 et à 160°C sur Pt/CMI-1 ( $H_2PtCl_6$ )(figure 4.14 B).

Toutefois, on observe sur la figure 4.14 A, que le n-butanol s'adsorbe et s'accumule à basse température sur le catalyseur Pt/CMI-1( $H_2PtCl_6$ ), ce qui n'est pas le cas sur Pt(acac)/CMI-1. Ces constatations montrent que la vitesse de destruction catalytique du n-butanol, pourrait être liée d'une part à l'espèce active (Pt), mais d'autre part à l'environnement de cette espèce.

Bien que le catalyseur préparé à partir du sel chloré ( $H_2PtCl_6$ ), possède une dispersion élevée en platine (66.7%), (une dispersion de 57% est observée pour le catalyseur non chloré) cependant, il présente une activité catalytique inférieure. Cette faible activité peut être associée comme dans le cas de l'oxydation totale du

toluène [203] à un blocage partiel des sites actifs métalliques, par le chlore en diminuant leur capacité à chimisorber les molécules de réactif [205, 206]. En outre, il y a formation d'espèces moins actives, les oxochlorés  $M_xO_yCl_z$  [203, 207, 208].

Il est à noter que la caractérisation des sites acides de Brønsted sur les deux catalyseurs a été évaluée grâce à la réaction modèle d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène (33DMB1) à une température de 300°C (voir partie expérimentale tableau 13). La grande activité du Pt/CMI-1( $H_2PtCl_6$ ) vis-à-vis de cette réaction est liée au nombre important de sites acides de Brønsted et donc à la présence des ions chlorure sur la surface de ce catalyseur. En effet, plus la concentration des ions chlorure est grande plus l'acidité de Brønsted est importante [137, 176-178].

Les résultats d'oxydation du n-butanol obtenus par la comparaison de ces deux catalyseurs conduisent à la conclusion que la présence des ions chlorure sur le support même après la calcination, semblent empoisonner le catalyseur et diminuer son pouvoir oxydant. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par S. BENARD et coll. [209]. Ces auteurs ont également constaté l'effet néfaste des ions chlorure sur l'oxydation complète de propène et toluène sur des catalyseurs Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , où les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation à partir d'une solution de Pt  $(NH_3)_4(OH)_2$  et  $H_2PtCl_6$ .

#### **IV.2.3.7. Effet du support**

Pour étudier l'effet du support, quatre supports ont été sélectionnés CMI-1,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  et Fe-SBA-15.

Comme le système Pt/CMI-1 préparé à partir d'un sel précurseur non chloré est le catalyseur le plus actif pour l'élimination catalytique du n-butanol, alors l'acétylacétonate de platine Pt(acac), semble constituer le meilleur choix du sel précurseur pour l'imprégnation de ces supports. Leur méthode de préparation est citée dans la partie expérimentale de cette thèse.

Les caractéristiques de ces supports ainsi que Les valeurs de  $T_{50}$  et  $T_{90}$  mesurées pour l'oxydation totale du n-butanol en présence de chaque catalyseur sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6: Températures ( $T_{50}$  et  $T_{90}$ ) mesurées pour 50% et 90% de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en présence de différents supports (CMI-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et Fe-SBA-15) imprégnés par un sel précurseur non chloré Pt(acac)

catalyseurs	Taux de dépôt de platine (%)	D(%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	T(Å)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Pt(acac)/CMI-1	0.5	57	833	14.87	134	186
Pt(acac)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	69	177	12.28	158	190
Pt(acac)/ $\text{TiO}_2$	0.5	84	45	10.09	167	196
Pt(acac)/Fe-SBA-15	0.5	-	985	-	131	191

$S_{\text{BET}}$  : surface spécifique BET; D : dispersion du métal (déterminé par chimisorption d'hydrogène). T(Å) : taille de particule

La taille moyenne des particules métalliques (d) a été calculée à partir de la dispersion. En reprenant l'hypothèse de HUGUES *et coll.* [133], le diamètre des particules est donné par :

$$d(\text{Å}) = \frac{5 \times 10^6 \times M_{\text{métal}}}{D \times S \times \rho}$$

D : dispersion (%).

$\rho$  : la masse volumique du métal ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

S : la surface développée par une mole de métal ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La valeur de S est égale à 53 626  $\text{m}^2/\text{mol}$  pour le Pt (en supposant que le métal ait une structure cubique face centrée).

l'évolution du taux de conversion du n-butanol en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température pour les catalyseurs Pt(acac)/CMI-1, Pt(acac)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt(acac)/ $\text{TiO}_2$  et Pt(acac)/Fe-SBA-15 est présentée dans la figure 4.15.

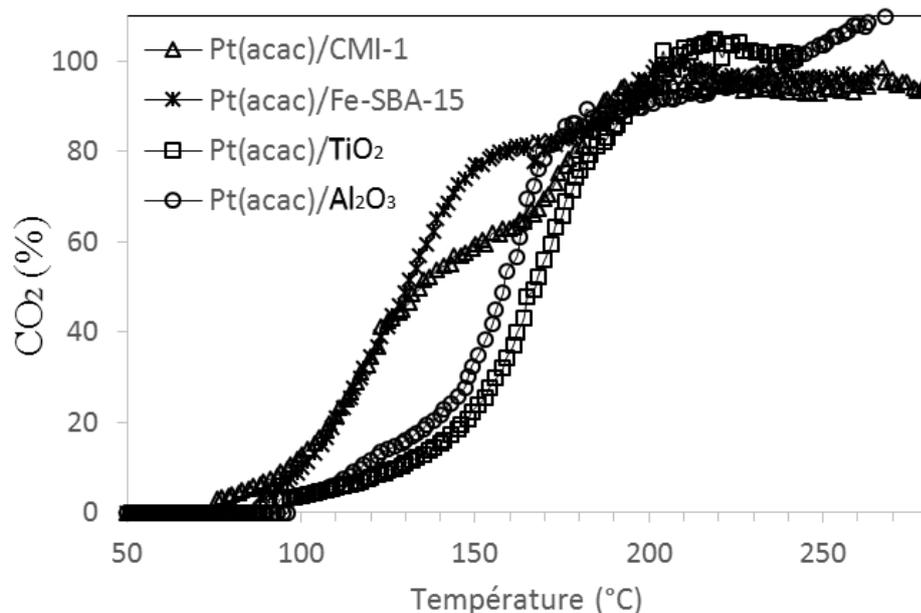


Figure 4.15 : Evolution du taux de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub> en fonction de la température : Effet de la nature du support.

D'après les résultats obtenus par la comparaison de différents catalyseurs (solides supportés à base de platine non chloré (Pt(acac)) (tableau 4.6), on constate que l'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation de la surface spécifique. Ainsi, les catalyseurs présentant la plus grande surface CMI-1 (833 m<sup>2</sup>/g) et Fe-SBA-15 (985 m<sup>2</sup>/g) sont les plus actifs.

Il est généralement accepté que l'augmentation de l'activité catalytique sur les catalyseurs ayant une surface spécifique élevée, est accordée à la capacité de ces supports à assurer un espace de contact important entre les réactifs et les sites actifs (en considérant que la réaction d'oxydation se fait selon un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood : le n-butanol et l'oxygène moléculaire s'adsorbent sur le même type de site actif du catalyseur).

Néanmoins le lien surface-activité catalytique n'est pas si direct ; le retard d'oxydation observé pour les deux catalyseurs Pt(acac)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (177 m<sup>2</sup>/g) et Pt(acac)/TiO<sub>2</sub> (45 m<sup>2</sup>/g) à T<sub>50</sub>, est rattrapé pour la température T<sub>90</sub> (températures mesurées pour 90% de conversion du n-butanol en CO<sub>2</sub>). En effet, la température T<sub>90</sub> est presque identique pour les quatre catalyseurs (tableau 6). L'explication

résiderait dans la grande dispersion de la phase active sur ces solides (la dispersion de la phase active est considérée comme l'un des facteurs les plus importants dans la détermination des performances catalytiques [191, 192, 210]).

Il faut toutefois souligner que la meilleure dispersion du platine a été observée sur le  $\text{TiO}_2$  (84%) comparativement aux autres solides : CMI-1 (57%) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (69%) (Tableau 4.6), laisse penser qu'une forte interaction (métal-support) a été engagée entre le platine et le  $\text{TiO}_2$ , ce qui permet d'avoir de petites particules du métal (10Å) bien dispersées.

## CONCLUSION

L'objet de ce travail était la préparation de catalyseurs actifs et peu chers capables d'assurer l'oxydation totale des COV<sub>s</sub> (n-butanol) à des températures relativement basses.

La synthèse d'un catalyseur hétérogène passe inévitablement par la préparation d'un support catalytique. A cet effet, des supports oxydes métalliques simples (CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou mixte (Fe-SBA-15) ont été préparés selon la méthode sol-gel, en utilisant les alkoxydes de silice ou d'aluminium (comme source inorganique) et des tensioactifs neutres (comme agents structurants) dans un milieu fortement acide.

La préparation du solide Fe-SBA-15 qui s'est effectuée en milieu très acide (pH<1), ne permettait pas l'insertion du fer au sein de la mésostructure de la charpente silicique. Un ajustement de pH à 1.8 a favorisé la rétention du fer à la surface ou dans la charpente via une pré-condensation avec les groupements silanols.

Différentes techniques d'analyse (analyse par adsorption-désorption d'azote (BET), DRX, MET) ont été utilisées pour la caractérisation de nos solides. La combinaison des résultats expérimentaux, nous a permis de constater que les supports préparés sont des matériaux mésoporeux hautement structurés, possédant des surfaces spécifiques élevées (CMI-1 (846 m<sup>2</sup>/g), SBA-15 (601 m<sup>2</sup>/g) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (180 m<sup>2</sup>/g)), une répartition régulière des pores et des épaisseurs de parois importantes participant à leur stabilité thermique ( $e = 24.9\text{Å}$ ,  $18.4\text{Å}$  et  $37.5\text{Å}$  respectivement pour CMI-1, SBA-15 et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Une étude préliminaire sur l'oxydation du n-butanol a été effectuée sur les supports préparés. Cette première étape nous a permis de mettre en lumière le phénomène

d'adsorption-désorption qui se produit sur le support au cours de la réaction. L'évolution du taux de destruction du n-butanol en dioxyde de carbone (produit final) en fonction de la température pour les solides synthétisés montre l'inertie des supports siliciques (CMI-1 et SBA-15) vis-à-vis la réaction étudiée. Une activité un peu importante était observée en présence de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Cette activité peut s'expliquer d'après la littérature à la présence des sites acides et basiques sur la surface d'alumine, responsables à la conversion du n-butanol en butanal puis en  $\text{CO}_2$ .

De manière générale l'ajout d'un métal noble, même en faible teneur, améliore significativement l'activité catalytique des supports. De ce fait, la seconde étape de notre travail a porté sur l'oxydation du n-butanol sur des métaux nobles supportés. Le choix du support catalytique était basé sur un solide inerte possédant une surface spécifique importante (le CMI-1 dans notre cas).

Les tests catalytiques ont été réalisés sur les différents catalyseurs préparés dans les conditions opératoires suivantes : 140 mg de catalyseur, 1000 ppm de n-butanol, l'ajout d'une proportion d'eau de (3%) dans le flux réactionnel (un débit d'eau égal  $2.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour mener les expériences dans les conditions réelles de traitement de COV.

Nous avons commencé par l'étude de l'influence de la teneur en palladium sur l'activité du catalyseur Pd/CMI-1. Trois catalyseurs de teneurs en palladium (0.5%, 1% et 1.5%) ont été évalués vis-à-vis de la réaction étudiée. l'augmentation de la teneur en palladium a pour effet la diminution des températures de conversion  $T_{50}$  et  $T_{90}$  du n-butanol en  $\text{CO}_2$ . Cependant, la légère différence d'activité entre le catalyseur le plus chargé en palladium (1.5%Pd-CMI-1), et le moins chargé (0.5%Pd-CMI-1), seulement  $14^\circ\text{C}$  de différence sont observés pour 90% de conversion en  $\text{CO}_2$ , nous a poussé de garder ce catalyseur (0.5% en Pd) pour la suite de travail.

La présence de l'eau dans le flux réactionnel n'influe pas sur l'activité du catalyseur (des résultats identiques ont été trouvés en présence et en absence d'eau). Ces constatations révèlent le caractère hydrophobe du support (CMI-1), dû à la présence des ponts siloxanes (considérés comme des sites hydrophobes).

L'orientation au développement des supports dont les avantages sont associés (caractère hydrophobe et une surface importante) offre des perspectives très intéressantes pour la dégradation de COVs où la présence de l'eau est incontournable (traitement des eaux usées).

L'influence de la nature du métal a été étudiée avec la même teneur en métal (0.5%). Un ordre d'activité décroissant : Pt/CMI-1 > Pd/CMI-1 > Rh/CMI-1 > Au/CMI-1 est obtenu. Il semblerait que la supériorité du platine et du palladium pour l'oxydation du n-butanol est liée d'une part à la taille et la dispersion de particules du métal et d'autre part à la présence des espèces réduites ( $Pt^0$  et  $Pd^0$ ) plus actives sur la surface du support.

Une fois le catalyseur le plus actif (Pt/CMI-1) est sélectionné, un essai comparatif a été effectué entre deux catalyseurs possédant la même phase active Pt, mais elle provenait de deux sources différentes. Deux sels précurseurs du platine :  $H_2PtCl_6$  (précurseur chloré) et autre non chloré, Pt(acac), (acac : acétylacétonate) ont été utilisés. Bien que le catalyseur préparé à partir du sel chloré ( $H_2PtCl_6$ ), possède une dispersion élevée en platine (66.7%), (une dispersion de 57% est observée pour le catalyseur non chloré Pt(acac)), cependant, le catalyseur Pt(acac)/CMI-1 paraît comme le catalyseur le plus actif. ce résultat peut s'expliquer par l'effet néfaste des ions chlorures résiduelles conduisant à un blocage partiel des sites actifs métalliques.

La dernière partie de ce travail consistait à étudier l'effet du support. De ce fait, quatre supports ont été sélectionnés CMI-1,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  et Fe-SBA-15.

Comme le système Pt(acac)/CMI-1 préparé à partir d'un sel précurseur non chloré est le catalyseur le plus actif pour l'élimination catalytique du n-butanol, alors l'acétylacétonate de platine Pt(acac), semble constituer le meilleur choix du sel précurseur pour l'imprégnation de ces supports. Les catalyseurs obtenus ont été évalués vis-à-vis de la réaction d'oxydation du n-butanol.

Parmi les quatre catalyseurs, Pt(acac)/CMI-1 a montré la meilleure activité ( $T_{50} = 134^\circ C$ ). Il semblerait d'après ce résultat que l'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation de la surface spécifique. Ainsi, le catalyseur présentant la plus grande surface CMI-1 ( $833 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est le plus actif.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils COV dans l'environnement, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris (1998)
- [2] J. Dewulf, H. V. Langenhove, G. Wittmann, Trends Anal. Chem. 21 (2002) 637.
- [3] P. Le Cloirec, introduction aux traitements de l'air, G1700. Techniques de l'Ingénieur, V<sub>2</sub> (2008) 10.
- [4] Journal Officiel des Communautés Européennes relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (1999).
- [5] E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay. VOC control: current practices and future trends. Chemical Engineering Progress 89-7 (1993) 20-26.
- [6] P. Le Cloirec. Composés organiques volatils. Techniques de l'Ingénieur, G1835 (2004) 10.
- [7] C. Elichegaray. Pollution atmosphérique. Techniques de l'Ingénieur, G1500 v2 (2006) 11.
- [8] Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Fiche toxicologique Ozone. Disponible sur <http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html> ref INRS=FT%2043.
- [9] S. Chapman, Q. J. R. Meteorol. Soc. 60 (2007) 127.

- [10] P. Masclet. Pollution atmosphérique – Causes, conséquences, solutions, perspectives. Editions Ellipses (2005) 211.
- [11] Uniclimate. Prévention de la pollution de l'air - Guide des techniques françaises de dépoussiérage et d'épuration des gaz et fumées dans l'industrie. Edition Pyc Livres (2000)
- [12] E. F. Mohamed. Thèse de doctorat (Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation). Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2011).
- [13] C.T. Muranaka, C. Julcour Lebigue, A.-M. Wilhelm, H. Delmas, C.A.O. Nascimento. *Ind and Engin Chemi Resea* 49-3 (2010) 989-995.
- [14] N.Soltys, "Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils." *Techniques de l'Ingénieur J*, vol.3, p.928, (1998)
- [15] C. K. Costello, J. H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin; L.D. Marks, M.C. Kung, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, 15 (2003) 243.
- [16] A. N. Pestryakov, V. V. Lunin, A. N. Kharlanov, D. I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A.Yu. Stakheev, *Journal of Molecular Structure*, 129 (2002) 642.
- [17] H.-J. Sedjame et coll. *Applied Catalysis B: Environmental* 132– 133 (2013) 132– 141
- [18] N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis A* (2018) 287-353.
- [19] J.P. Chen, M.C. Hausladen, R.T. Yang, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 135– 146.
- [20] S. Lee, A. Gavriilidis, Q. A. Pankhurst, A. Kyek, F. E. Wagner, P. C. L. Wong, K. Yeung, *Journal of Catalysis*, 200 (2001) 298.
- [21] D.Chlala· A.G. Constant· N.Nuns· J.-M.Giraudon· M.Labaki· J.-F.Lamonier. *Catal. Today*, 307 (2018) 41-47.
- [22] M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche , R. J. Behm, *Catalysis Letters*, 76 (2001) 143.
- [23] A. Wolf, F. Schuth, *Applied Catalysis A: General*, 1 (2002) 226.

- [24] Z. Chen, S. Wang, Y. Ding, L. Zhang, M. Wang, S. Wang, *Appl. Catal. A: General* 532 (2017) 95-104.
- [25] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 113.
- [26] S. Vigneron, P. Deprelle and J. Hermia, *Catal. Today*, 27 (1996) 229
- [27] E.M. Cordi, P.J. O'Neill and J.L. Falconer, *Appl. Catal.*, 14 (1997) 23-26
- [28] Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 33 (2001) 217.
- [29] I. A. Resitoglu, K. Altinisik, A. Keskin, S. Yildirimcan, M. A. Omar, *Fuel* 208 (2017) 111-116.
- [30] N. A. Hodge, C. J. Kiely, R. Whyman, M. R. H. Siddiqui, G. J. Hutchings, Q. A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal Today*, 72 (2002) 133.
- [31] A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis*, 56 (2000) 196.
- [32] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2165–2180.
- [33] Y. Su, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Catal. Com.*, 8 (2007) 2181-2185.
- [34] M. Paulis, L. M. Gandía, A. Gil, J. Sanbeth, J. A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 37-46.
- [35] S. Vetrivel, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 227 (2005) 269-278.
- [36] Q. Dai, X. Wang, G. Lu, *Catal. Com.*, 8 (2007) 1645-1646.
- [37] P. Granger, G. Leclercq, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9905-9913.
- [38] Q. Dai, X. Wang, G. Lu, *Appl. Catal. B*, 81 (2008) 192-202.
- [39] Vanessa MELANG ME NZE, thèse de doctorat (Préparation de nouveaux matériaux pour l'élimination catalytique des composés organiques volatils), université de Poitiers, France (2016)
- [40] W. B. Li, W. B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 205-209.

- [41] M. Zimowska, A. Michalik-Zim, R. Janik, T. Machej, J. Gurgul, R. P. Socha, J. Podobiski, E. M. Serwicka, *Catal. Today*, 119 (2007) 321-326.
- [42] H.-J. Sedjame, C. Fontaine, G. Lafaye, et J. Barbier Jr, *Appl. Catal. B, Environ*, 144 (2014) 233-242.
- [43] J. G. Guo, Z. Li, H. X. Xi, C. He, B. G. Wang, *J. Chem. Eng. of Chinese Universities*, 19 (2005) 776-780.
- [44] W. Xingyi, K. Qian, L. Dao, *Appl. Catal. B*, 86 (2009) 166-175.
- [45] Z. Bailiche, these de doctorat (Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles), université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [46] J. P. HoLi, Z. Liu, H. Wu, Y. Yang, *Catal. Today*, 307 (2018) 84-92.
- [47] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B*, 28 (2000) 245-251.
- [48] R.M Heck, R.J. Farrauto, *Catalytic Pollution Control*, second ed., Wiley-Interscience, New York, 2002
- [49] V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 198–205
- [50] J. Peng, S. Wang *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 282–291.
- [51] E.M. Cordi, J.L. Falconer, *J. Catal.* 162 (1996) 104.
- [52] S.-K. Ihm, Y.-D. Jun, D.-C. Kim, K.-E. Jeong, *Catal. Today*, 93–95 (2004) 149–154.
- [53] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, *Appl. Catal. A* 109 (1994) 277.
- [54] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A* 87 (1992) 129.
- [55] M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Catal. Today* 47 (1999) 29.
- [56] V. Ponec, *Surf. Sci.* 272 (1992) 111.

- [57] W.-J. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153 (2000) 165.
- [58] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, *Catal. Lett.* 68 (2000) 181.
- [59] M. Skoglundh, L. O. Löwendahl, J.-E. Ottersted, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 9-20.
- [60] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 195-204.
- [61] Y.-F. Y. Yao, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 19 (1980) 293-298.
- [62] Y.-F. Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23 (1984) 60-67.
- [63] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, *Appl. Therm. Eng.*, 18 (1998) 1005-1012.
- [64] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux, M. Guisnet, *C.R. Acad. Sci., Serie IIc, Chemistry*, 4 (2001) 41-47.
- [65] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios. *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 175-184.
- [66] H.G. Stenger Jr., G.E. Buzan, J.M. Berty, *Appl. Catal.*, B, 2 (1993) 117–130.
- [67] H. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Koh, S. H. Lee, B. Ryul Min, *Appl. Catal.*, 280 (2005) 125-131.
- [68] M. Skoglundh, L. O. Löwendahl, J.-E. Ottersted, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 9-20.
- [69] B. Pawelec, R. Mariscal, R. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L. Fierro, *Appl. Catal.*, A, 225 (2002) 223–237.
- [70] P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier, *Appl. Catal.*, B, 3 (1994) 283–294.
- [71] J. Łojewska, A. Kołodziej, J. Żak, J. Stoch, *Catal. Today*, 105 (2005) 655–661.
- [72] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias et A. Fabregat, *Top. Catal.*, 33 (2005) 3-50.
- [73] J. Barbier Jr., L. Oliviero, B. Renard et D. Duprez, *Top. Catal.*, 33 (2005) 77-86.
- [74] I.P. Chen, S.S. Lin, C.H. Wang et S.H. Chang, *Chemosphere*, 66 (2007) 172-178.

- [75] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F.M. Cabello et R. Fenoglio, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 424-428.
- [76] B.D. Aleksić, C.S. Marinova, B.R. Aleksić, B.Z. Marković, K.L. Kostov, V.N. Kosanić, *Appl Catal.*, 23 (1986) 245–253.
- [77] J.H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J.G. van Ommen, J.A. Lercher, *Catal. Today*, 29 (1996) 349–353.
- [78] S.K. Kim et S.K. Ihm, *Top. Catal.* 33 (2005) 171- 179.
- [79] A. Sadana et J.R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13 (1974) 127-134.
- [80] J.J. Delgado, J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo. M.A. Cauqui, *Catal. Commun.* 7 (2006) 639-643.
- [81] S. Hamoudi et F. Larachi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 3561-3566.
- [82] J.-R. Chang, S.-L. Chang, T.-B. Lin, *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 338–346.
- [83] J.A. Moulijn, A.E. Van Diepen et F. Kapteijn, *Appl. Catal. A: Gen.*, 212 (2001) 3-16.
- [84] S. Hamoudi, F. Larachi et A. Sayari, *J. Catal.*, 177 (1998) 247-258.
- [85] Q. Zhang et K.T. Chuang, *Can. J. Chem. Eng.*, 77 (1999) 399-405.
- [86] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla et F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.*, 53 (2004) 181-194.
- [87] S. Ojala, S. Pitkääho, T. Laitinen, N.N. Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kucherov, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, *Topics in Catal.*, 54 (2011) 1224–1256.
- [88] V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev.*, 32 (1990) 1–49.
- [89] A. Schwartz, L.L. Holbrook, H. Wise, *J. Catal.*, 21 (1971) 199–207.
- [90] A. Tichenor, Michael A. Palazzolo. *Environmental Progress* 6-3 (1987) 172-176
- [91] J. Hermia, S. Vigneron. *Catal, Today* 17 (1993) 349-358.
- [92] N. Navascués, M. Escuin, Y. Rodas, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría. *Ind and Engi Chem Resu* 49-15 (2010) 6941-6947.

- [93] N. Burgos, María Paulis, M. Mirari Antxustegi and M. Montes, *Appl. Catal. B*, 38 (2002) 251-258.
- [94] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X. E. Verykios, *Appl. Catal. B*, 15 (1998) 75-92.
- [95] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão and J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, 57 (2005) 117-123.
- [96] S.Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal and F. V. Díez, *Appl. Catal. B*, 38 (2002) 139- 149.
- [97] O. Sanz, J.J. Delgado, P. Navarro, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.Montes. *Appl Catal B : Environ* 110 (2011) 231-237.
- [98] K. Sharma, Bing Zhou, Shimin Tong, Karl T. Chuang.. *Ind & Engi Chem Res* 34 (1995) 4310-4317.
- [99] R. W. van den Brink, R. Louw and P. Mulder, *Appl. Catal. B*, 25 (2000) 229-237.
- [100] R. W. van den Brink, P. Mulder and R. Louw, *Catal. Today*, 54 (1999) 101-106.
- [101] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *Appl. Catal., B*, 13 (1997) 175–184.
- [102] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, *Appl. Catal., A*, 81 (1992) 239–255.
- [103] K.T. Chuang, B. Zhou, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 1680–1686.
- [104] L. Van De Beld, M.P.G. Bijl, A. Reinders, B. Van Der Werf, K.R. Westerterp, *Chem.I Eng. Sci.*, 49 (1994) 4361–4373.
- [105] W.L. Holstein, C.J. Machiels, *J. Catal.*, 162 (1996) 118–124.
- [106] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.*, 178 (1998) 214–225.
- [107] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *Catal. Today*, 54 (1999) 81-92.
- [108] J. Chi-Sheng Wu, T.Y. Chang, *Catal. Today*, 44 (1998) 111–118.

- [109] S. Sabour, C. Especel, C. Fontaine, M. Bidaoui, L. Benatallah, N. Bouchenafaa, J. Barbier, O. Mohammedi; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 420 (2016) 50–55.
- [110] M. Marczewski, G. Perot, M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier, 1988.
- [111] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- [112] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63 (1990) 988.
- [113] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [114] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem*, 57 (1985) 603.
- [115] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [116] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.
- [117] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater*, 6 (1994) 1176.
- [118] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater*, 8 (1996) 1147.
- [119] P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [120] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 1102.
- [121] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 279 (1998) 548.
- [122] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [123] J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, *Chem. Mater*, 13 (2001) 3542.

- [124] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Comm*, (2000) 575.
- [125] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc*, 125 (2003) 821.
- [126] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* (2001) 713.
- [127] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145.
- [128] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.- W, Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Sclenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [129] Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sierger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* (1994) 1176.
- [130] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 279 (1998) 548.
- [131] Galarneau A., Desplandier-Giscard D. , Di Renzo F. Fajula. , *catal. Today*, 68 (2001) 191.
- [132] N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1994) 967.
- [133] T. R. Hugues, R. H. Houston, R. P. Sieg, 125th Nat. Meeting Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Preprints 4 (1959) C33.
- [134] C. Kemball, H. Leach, B. Skundric, K. Taylor, *J. Catal.s*, 27 (1972) 416–423.
- [135] C.S. John, C. Kemball, R.A. Rajadhyaksha, *J. Catal.*, 57 (1979) 264–271.
- [136] H. Pines, *J. Catal.*, 78 (1982) 1–16.
- [137] D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal., A*, 118 (1997) 113–128.
- [138] Brunelle, J. P., *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211.
- [139] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Materials*, 95 (2001) 44.
- [140] V. Gonzales-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 204.

- [141] J. Cejka, N. Zilkova, J. Rathousky and A. Zukal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5076.
- [142] Yuan, Q.; Yin, A.-X.; Luo, C.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Duan, W.-T.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 3465.
- [143] C.Y. Chen, S.O. Xiao, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 4 (1995) 20.
- [144] T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 300 (2007) 79–87.
- [145] Tian, B.; Yang, H.; Liu, X.; Xie, S.; Yu, C.; Fan, J.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Commun.*, (2002) 1824.
- [146] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309.
- [147] K. S. W. Sing. D. H. Everett, R.A.W. Haul. I., Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska ; *Pure Appl. Chem*, 57 (1985) 603.
- [148] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 373 (1951) 73.
- [149] Y. Li et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005) 41–49.
- [150] L.-X. Zhang et al. / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 268 (2007) 155–162.
- [151] B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *chem. Mater*, 9 (1997) 1716.
- [152] K.Klier, M. Ralek, *Zeolithes*, 10 (1990) 140.
- [153] N. Lahbabi, Z. Rais, M. Hajjaji, S. Kacim, *Afrique Science* 05 (3) (2009) 14 – 24.
- [154] K.Lazar, G.Pal-Borely, A. Szegedi, H. K.Beyer, *Hyperfine Interactions*, 19 (2002) 139-140
- [155] M. Alves, H.O. Pastore, *Microp. Mesop. Mater*, 47 (2001) 397.
- [156] Z.B. Lei, S.Y. Bai, L.Q. Dang, H.A. Xia, Q. Xu, Y.D. Cao, L.Z. An, M.Y. Zhao, A.Y. Lo, S.B. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater*; 123 (2009) 306–313.

- [157] H. Zhang et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012) 44–55
- [158] R. Szostak, V. Nair, T. L. Thomas, *Faraday Trans.*, 83 (1987) 487.
- [159] O. BOURAS, thèse de doctorat (propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation), université de LIMOGES, France (2003).
- [160] G.S. Pokrovski, J.S. Franc, O. Farges, J. Hazemann; *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67 (2003) 3559.
- [161] N, Y. He, S, L. Bao, Q, H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 85.
- [162] N. He, J. Cao, B. Bao, Q. Xu, *Mater. Lett.*, 33 (1997)133.
- [163] S.Sayen, thèse de doctorat (Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silices en solution aqueuse : application électrochimique), Université H.Poincaré, Nancy, France (2003).
- [164] Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, Y. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 57 (2003) 191-198.
- [165] S. Wu, Y. Han, Y.C. Zou, J.W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486-492.
- [166] D.X. Do, P. T. Dang, T.G. Vuong, T.A. Vu, P.H. Nguyen, Study on synthesis of Fe-Mordenite zeolite and its catalytic activity in m-xylene izomerization reaction, Book of Abstracts. 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Hanoi,Vietnam, (2003) 396.
- [167] H.T.K. Tran, Study on synthesis Fe-ZSM-5 zeolite of different Si/Fe ratio and its catalytic properties in phenol oxidation reaction, Doctorate thesis (2001).
- [168] E. Van Bavel, P. Cool, K. Arets, E. F. Vansant, *J. Porous. Mat.*, 12 (2005) 65.
- [169] J.R. Regalbuto, Strong Electrostatic Adsorption of Metals onto Catalyst Supports, Dans *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, 297-318, Boca Raton, CRC Press/Taylor & Francis Group, 2007.
- [170] Haruta, M., *CATTECH*, 6 (2002) 102.
- [171] J.S.Beck, J. C.Vartuli, W.J.Roth; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [172] *African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series* Vol. 5, No. 2 (2004) 96-112.

- [173] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72 (2002) 51.
- [174] Z. Abbasi et al. / *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1445–1454.
- [175] J.C. Rooke et al. / *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143 (2013) 149–160.
- [176] S. Siddhan and K. Narayanan, *J. Catal.* 59 (1979) 405.
- [177] P. Berteau and B. Delmon, *Catal. Today* 5 (1989) 121.
- [178] H. Lauren-Pernot, F. Luck and J.M. Popa. *Appl. Catal.* 78 (1991) 213.
- [179] M. Gautam, D.W. Martin, D. Carder, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 214 (2000) 165–182.
- [180] M. Gautam, D.W. Martin, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 214 (2000) 497–511.
- [181] W. Wang, Y. Cao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 13280–13289.
- [182] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F. Lee, J. Ji, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4080–4106.
- [183] Butanols - four isomers, *Environmental Health Criteria monograph No. 65*, Geneva: World Health Organization, 1987, ISBN 92-4-154265-9
- [184] A. Iriondo, M.B. Guemez, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, J.L.G. Fierro, in: M.D. E.M. Gaigneaux (Ed.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, (2010) 453–456.
- [185] S. Azalim, thèse de doctorat (Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destinés à l'oxydation catalytique totale du n-butanol) Université de Lille 1, France (2011).
- [186] G.I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY, New York, NY, 1983.
- [187] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão and J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, 57b (2005) 117-123.

- [188] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, *Talanta*, 62(2004) 1005-1028.
- [189] M.H. Lim, A. Stein, *chemistry of Materials* 11(1999) 3285-3295.
- [190] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 2749-2754.
- [191] C.M. Lu, Y.M. Lin, I. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 223-234.
- [192] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C.L. Cartes, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 77 (2003) 385-406.
- [193] M.Besson et P.Gallezot, *Catal. Today* 57(2000) 127-141.
- [194] Z. Guo, B. Liu, O. Zhang, W. Deng, Y.Wang et Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* 43(2014) 3480-3524.
- [195] T. Mallat et A. Baiker, *catal. Today*, 24 (1995) 143.
- [196] J. D. Grunwaldt, C. Keresszegi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 213 (2003) 291.
- [197] R.E. Ramírez-Garza, B. Pawelec, T.A. Zepeda, A. Martínez-Hernández, *Catalysis Today* 172 (2011) 95– 102.
- [198] G.I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY, New York, NY, 1983.
- [199] B. Aellach et coll., *Catal. Lett.* 135 (2010) 197-206.
- [200] F. Wyrwalski et coll., *Catal. Lett.* 137 (2010) 141-149.
- [201] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Applied Catal B: Environ*, 34 (2001) 277.
- [202] L. Usón et al. / *Catalysis Today* 227 (2014) 179–186.
- [203] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, *J. Catal.* 199 (2001) 30-40.
- [204] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 37-45.
- [205] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 174 (1998) 52-64.
- [206] G. Pecchi, P. Reyes, R. Gomez, T. Lopez, J.L. Fierro, *Appl. Catal. B* 17 (1998) L7-L13.
- [207] N.W. Cant, D.E. Angove, J.M. Patterson, *Catal. Today* 44 (1998) 93-99.
- [208] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 117-125.
- [209] S. Benard, M. Ousmane, L. Retailleau, A. Boreave, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, *Can. J. Civil Eng.* 36. (2009) 1935-1945.
- [210] J.S. Albero, A.S. Escribano, F.R. Reinoso, J.A. Anderson, *J. Catal.* 223 (2004) 179-190.