

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE
CHIMIE DE MONTPELLIER

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Et de l'unité de recherche UMR 5253

Spécialité : **Sciences Chimiques**

Présentée par **Siham BEHAR**

Synthèse d'oxydes métalliques par voie
alginate et leur application à l'oxydation
catalytique des COV

Soutenue le 24/09/2013 devant le jury composé de

Mme Delphine PAOLUCCI, Pr, ENSCM Montpellier	Présidente
Mme Claire COURSON, MCF HDR, ICPEES Strasbourg	Rapporteur
Mr Jean-Michel TATIBOUËT, DR CNRS, IC2MP Poitiers	Rapporteur
Mr Renaud COUSIN, MCF, ULCO Dunkerque	Examineur
Mme Nathalie TANCHOUX, CR CNRS, ICGM Montpellier	Examineur
Mme Françoise QUIGNARD, DR CNRS, ICGM Montpellier	Directrice de thèse

A mes deux M, à toute ma famille et tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier, dirigé par Monsieur François Fajula, plus précisément dans l'équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) dirigée par Monsieur Francesco Di Renzo. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir permis de travailler au sein de ce laboratoire.

Je tiens bien entendu à remercier Françoise Quignard, ma directrice de thèse, qui a encadré l'ensemble de mes travaux. Tout au long de ces trois années, elle a su guider et orienter mes recherches aux bons moments et me soutenir pour que j'avance dans les meilleures conditions. Je tiens également à lui exprimer toute ma gratitude pour le soutien et la confiance qu'elle m'a accordés durant ces années.

Je remercie sincèrement, Madame Delphine Paolucci, Professeur à l'ENSCM Montpellier pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'adresse également mes plus vifs remerciements à Madame Claire Courson, Maître de Conférences à l'ICPEES Strasbourg et Monsieur Jean-Michel Tatibouët, Directeur de Recherche au CNRS à l'IC2MP Poitiers pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je souhaite également remercier Monsieur Renaud Cousin, Maître de Conférences à l'ULCO Dunkerque pour bien avoir voulu examiner ces travaux. Que tous les membres du jury soient assurés de ma reconnaissance pour leurs remarques scientifiques très enrichissantes ainsi que pour le temps qu'ils ont consacré à cette étude et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes résultats.

Un grand merci à Monsieur Eric Guibal et Thierry Vincent de l'école des mines d'Alès (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel) pour m'avoir accueillie durant quelques jours dans le cadre d'une collaboration, qui m'a permis de synthétiser des nouveaux matériaux.

Je remercie aussi Monsieur Dariusz Swierczynski pour ses nombreux encouragements et ses conseils durant ma première année de thèse.

Je tiens à remercier également Nathalie Tanchoux pour ses précieux conseils à la fin de ma thèse et pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et à ses judicieux conseils concernant la rédaction de ce manuscrit.

Un petit clin d'œil également à tous les membres de l'équipe polysac' : Mike Robitzer, Hugo Petitjean, Pierre Agulhon, Laurent Perge, Julia Monakhova, Ha Nguyen, Noel Gomez, Sandra Constant, Khadija Bourahla, Charlie Basset, Katherine Reed, Alysson Duarte ... pour leurs présences aux réunions animées de présentations scientifiques, mais également très nourrissantes. Merci pour tous ces moments de convivialité.

J'aimerais remercier tout particulièrement Philippe Gonzalez et Annie Finiels pour leur disponibilité, leur aide technique, leur écoute et leur savoir-faire.

Je remercie sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de mener à bien ce travail : Thomas Cacciaguerra, Didier Cot, Géraldine Layrac, Bertrand Rebiere, Valérie Flaud et Mourad Guer mache.

Je tiens à remercier Noel Gomez, avec qui j'ai eu la chance de travailler, d'effectuer les calculs nécessaires pour mon étude cinétique dans le respect des conditions fondamentales indispensables pour avoir des résultats significatifs.

Je tiens à remercier chaleureusement Isabelle Girard pour son accueil toujours souriant. Je tiens aussi à remercier mes chers collègues (doctorants, postdoctorants et stagiaires) et amis : Thibault Terencio, Emilie Molina, Claudia Cammarano, Guillaume Bessière, Sylvine Benth, Maria Manko, Mathieu Delample, Hichem Belarbi, Alicia Sommer, Chloé Bertrand-Drira, JulianVittenet, Rémi Cazelles, François Villermot, Bilel Said, Eddy Dib, Aude Giard, Laura Cardoso, Paolo Boscaro, Arnaud Chaix. Merci aussi aux anciens : Antoine Lacarrière, Emilie Secret, Marie-Noëlle Labour, Mélanie Bordeaux, Alexander Sachse, Robin Chal, Dania Houssein et Ramona Polexe qui m'ont aidée à m'intégrer et m'ont présenté au laboratoire.

Je vous dis à tous merci pour votre gentillesse, votre disponibilité, votre bonne humeur quotidienne et pour tous les bons moments partagés en votre compagnie au laboratoire comme en dehors.

Merci à tous ceux, qui à un moment de ma thèse ont partagé mon bureau, m'ont supportée pendant ces trois longues années ; merci pour le temps passé à discuter, échanger, analyser, réfléchir ensemble. J'ai adoré tous ces moments de partage et d'entraides qui nous ont permis de nous motiver mutuellement. Merci à tous ceux qui ont participé aux diverses animations proposées et qui ont ainsi contribué à leur réussite.

Plus généralement, je remercie toutes les personnes que j'ai pu oublier ou que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces trois années de thèse, apportant toujours le plaisir et l'enrichissement d'une rencontre. Ces années de thèse auront été pour moi une période très riche d'un point de vue technique, mais aussi humain. Je garderai un très agréable souvenir de l'ensemble des personnes que j'ai rencontré et avec qui j'ai travaillé.

Je remercie ma mère, Nachida Chebab et toute ma famille qui m'ont toujours soutenue tout au long de mon parcours. Jamais je n'aurais pu accomplir ce travail sans leur amour et leurs soutiens.

Enfin, mes derniers remerciements vont à Maxime Martin Rubbo pour son soutien, ses encouragements, sa patience et pour m'avoir supportée pendant ces trois années.

MERCI à TOUS!

SOMMAIRE

Remerciements	5
SOMMAIRE	7
Liste des abréviations	15
Introduction générale.....	17
CHAPITRE I : étude bibliographique	23
I.I. Les composés organiques volatils	25
I.I.1 Définition des COV	25
I.I.2 Sources et nature des COV	25
I.II. Les effets.....	26
1. Effets directs.....	27
2. Effets indirects.....	28
I.III. Réglementations.....	28
I.IV. Méthodes d'élimination des COV	29
I.V. Choix d'une technique de traitement	30
I.V.1. Oxydation thermique	33
I.V.2. Oxydation catalytique	34
I.VI. Les catalyseurs d'oxydations des COV	35
I.VI.1. Les métaux nobles.....	35
1. Effet de la structure, de la charge, de la taille des cristallites et de la dispersion du métal...37	
2. Effet de la nature du support.....	38
3. Effet du prétraitement du catalyseur	39
4. Effet de la nature du COV.....	39
5. Comparaison des métaux nobles.....	40
6. Conjugaison de deux métaux nobles	40
7. L'empoisonnement du catalyseur.....	42
8. La présence de vapeur d'eau	43
9. Support structuré.....	43
I.VI.2. Les oxydes des métaux non nobles.....	44

1.	Les oxydes simples	44
I.	Effet du support	46
II.	Utilisation de support structurés	48
III.	Effet de la voie de synthèse	49
IV.	Autres paramètres	49
2.	Les oxydes mixtes ou mélange d'oxydes	50
I.VI.3.	Oxydes des métaux non nobles versus métaux nobles supportés ?	53
I.VII.	Conclusion.....	54
I.VIII.	Références bibliographiques.....	57
CHAPITRE II : Matériel et méthodes ; Catalyseurs, techniques de caractérisation et tests		
catalytiques		
II.I.	Catalyseur	65
II.I.1.	Synthèse des oxydes simples	67
II.I.2.	Synthèse des oxydes mixtes	68
1.	Par cogélification.....	68
2.	Par échange.....	68
II.I.3.	Mise en forme	68
II.II.	Techniques de caractérisation.....	69
1.	Diffraction des rayons X (DRX)	69
2.	Volumétrie d'adsorption d'azote (BET).....	69
3.	Microscopie électronique à transmission (MET)	70
4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
5.	Dispersion d'énergie des rayons X (EDS).....	70
6.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	71
7.	Réduction à température programmée (TPR)	71
8.	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	71
9.	Analyse élémentaire (AE).....	72
10.	Analyse élémentaire de carbone	72
II.III.	Tests catalytiques	72
1.	Dispositif expérimental	72
2.	Chargement du réacteur.....	73

3. Procédures du test catalytique	74
4. Outil analytique : la chromatographie en phase gazeuse.....	75
5. Exploitation des résultats.....	76
CHAPITRE III : Choix du système catalytique	77
III.I. Synthèse des matériaux.....	79
III.I.1. La voie alginate.....	79
III.I.2. Préparation d'oxydes divisés.....	83
III.I.3. Mesure de l'activité catalytique	84
III.II. Les oxydes simples.....	84
III.II.1. Synthèse et caractérisation	84
III.II.2. Activité catalytique des oxydes simples.....	91
III.II.3. Discussion et conclusion.....	91
III.III. Les couples d'oxydes / oxydes mixtes	95
III.III.1. Synthèses et caractérisations	95
1. Les oxydes Cu-Mn	95
3. Les oxydes Co-Mn	99
4. Les oxydes Ce-Mn.....	101
5. Les oxydes Fe-Co	102
III.III.2. Activité catalytique des oxydes mixtes.....	103
III.III.3. Conclusion.....	107
III.IV. Système Cu-Mn-O : Influence du rapport Cu-Mn.....	108
III.IV.1. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes Cu-Mn.....	108
III.IV.2. Activité catalytique	114
III.IV.3. Confirmation de l'activité de la phase mixte $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$	116
III.IV.4. Conclusion sur l'influence du rapport Cu-Mn.....	118
III.V. Conclusion sur le choix du système catalytique	121
III.VI. Références bibliographiques.....	123
Chapitre IV : Optimisation du système catalytique.....	129

IV.I.	Optimisation de la synthèse de l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	131
IV.I.1.	Répétabilité et reproductibilité de la synthèse de l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	131
IV.I.2.	Influence du type d'alginate.....	133
IV.I.3.	Influence de la température de calcination	138
IV.I.4.	Influence de l'atmosphère de traitement thermique	143
IV.II.	Etude du vieillissement des catalyseurs à température constante	150
IV.II.1.	Etude de la durée de vie du catalyseur	150
IV.II.2.	Caractérisation des catalyseurs après tests de stabilité	151
1.	Propriétés structurales.....	151
2.	Propriétés texturales.....	156
IV.III.	Etude du recyclage des catalyseurs	156
IV.III.1.	Tests catalytiques	156
IV.III.2.	Caractérisations après tests de recyclage	158
IV.IV.	Vers un réacteur structuré	160
IV.IV.1.	Influence de la concentration en alginate	162
IV.IV.2.	Ajout d'une charge en quartz	165
IV.IV.3.	Test catalytique.....	170
IV.V.	Conclusion	171
IV.VI.	Références bibliographiques.....	173
Chapitre V : étude cinétique de l'oxydation catalytique du toluène		175
V.I.	Introduction	177
V.II.	Etude cinétique.....	180
V.II.1.	Evaluation des limitations diffusionnelles externes.....	180
V.II.2.	Evaluation des limitations diffusionnelles internes	182
V.II.3.	Étude des effets thermiques	183
V.II.4.	Etude de la variation de la concentration en toluène.....	185

V.III. Modèle cinétique.....	186
V.III.1. Modèle de loi de puissance (LP).....	187
1. Méthode de modélisation.....	188
2. Résultats et discussion	188
3. Comparaisons avec la littérature	193
V.III.2. Modèle de Langmuir (La)	195
1. Méthode de modélisation.....	196
2. Résultats.....	197
3. Comparaisons avec la littérature	199
V.III.3. Modèle d'oxydoréduction (de Mars-van Krevelen)(MVK)	201
1. Méthode de modélisation.....	202
2. Résultats.....	202
3. Contraste avec la littérature	204
V.IV. Conclusion	206
V.V. Références bibliographiques	207
Conclusion et perspectives.....	209
References	215

LISTE DES ABREVIATIONS

COV	Composé organique volatil
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
DRX	Diffraction des Rayon X
EDS	Dispersion d'énergie des rayons X
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
A.E	Analyse élémentaire
FID	Détecteur à ionisation de flamme
TCD	Détecteur à conductivité thermique
GC	Chromatographie en phase gazeuse
ID	Diamètre Interne
S_{BET}	surface spécifique déterminé par BET
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
TPR	Réduction thermo-programmée
VVH	Vitesse Volumique Horaire
WHSV	Weight Hourly Space Velocity (Vitesse Spatiale Horaire Massique)
<i>t</i>	temps de contact
<i>m_{cat}</i>	masse du catalyseur
<i>F_m</i>	débit massique en réactif (en toluène)
<i>R_{tol}</i>	vitesse de combustion
<i>E_A</i>	Énergie d'activation
<i>R_{tol}</i>	vitesse de la réaction
LP	Modèle de loi de puissance
<i>K₀</i>	constante de vitesse apparente
<i>P_{tol}</i>	pression partielle de toluène
<i>P_{O₂}</i>	pression partielle en O ₂
<i>n</i> et <i>m</i>	exposants de la vitesse de réaction
<i>A</i>	facteur pré-exponentiel
<i>x_{exp,n}</i>	valeurs expérimentales de la conversion
<i>x_{calc,LP,n}</i>	conversion calculée par le modèle cinétique loi de puissance
<i>x_{calc,MK,n}</i>	conversion calculée par le modèle cinétique de Mars-van Krevelen
<i>x_{calc,La,n}</i>	conversion calculée par le modèle cinétique de Langmuir

MVK	Modèle de Mars-van Krevelen
k_1	constante de vitesse de ré-oxydation du catalyseur
k_2	constante de vitesse d'oxydation du toluène
La	Modèle de Langmuir
LH	Modèle de Langmuir-Hinshelwood
γ	le coefficient stœchiométrique de l'oxygène lors de l'oxydation du toluène ($C_6H_5CH_3 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$).
K_{O_2}	constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène
C_A	concentration en réactif A
D_{eA}	diffusivité effective du composé A dans les grains du catalyseur
L	longueur caractéristique.
d_e	diamètre équivalent du grain
V	Volume du grain
S	Surface du grain
φ	module de Thiele

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les préoccupations environnementales et les mesures législatives de plus en plus sévères en matière d'émission de polluants gazeux¹ incitent à la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV), issus de divers procédés industriels utilisant des solvants. La grande volatilité des COV leur confère la propriété de se propager plus au moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur la santé humaine et l'environnement. Les COV sont toxiques, participent à la formation d'ozone au niveau du sol et au réchauffement climatique. Considérés comme un gaz à effet de serre, leur capacité d'absorption des rayons infrarouges est 200 fois plus importante qu'une molécule de CO₂, ce sont des précurseurs de la pollution photochimique.

Des procédés de traitement ont été mis au point afin de limiter les émissions de COV, de nombreuses améliorations étant imposées par des réglementations de plus en plus sévères.

La présente étude s'intègre dans le domaine de l'élimination des COV par combustion catalytique. Cette technologie est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et économiquement faisable. Elle présente l'intérêt de pouvoir fonctionner avec des courants d'effluents dilués. L'avantage qu'apporte un catalyseur dans la combustion de COV par rapport à la combustion thermique traditionnelle est la possibilité de travailler à des températures plus basses (200-400 °C au lieu de 1000 °C) permettant de mieux contrôler la sélectivité du procédé d'épuration et d'éviter ainsi la formation de composés indésirables tels que les dioxines, les NO_x et le CO.

Une bibliographie très abondante référence les nombreux catalyseurs qui doivent présenter autant que possible les qualités suivantes : une activité élevée, une faible sélectivité en produits non désiré, de faibles pertes de charge, des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes, une longue durée de vie et un faible coût. Le choix du catalyseur, n'est pas une tâche facile, car l'activité dépend de la molécule de COV, des conditions de réactions et de nombreux paramètres qui peuvent influencer sur l'activité du catalyseur et sa résistance à l'empoisonnement. Ce domaine de recherche continue à être très actif. Ces dernières années de nombreux efforts de recherche ont été entrepris pour la conception de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition afin de remplacer les métaux nobles, généralement plus actifs pour l'oxydation des COV, mais chers.

¹ Directive 2004/42/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 avril 2004 relative à la réduction des émissions

Récemment, au sein du laboratoire, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse des matériaux en utilisant les polysaccharides, et en particulier les alginates, comme précurseurs conduisant à une dispersion nanométrique des oxydes formés (Thèse Pierre Agulhon 2012). L'attractivité des polysaccharides comme matériaux provient à la fois de leur disponibilité à partir de ressources renouvelables et de leurs propriétés intrinsèques. La plupart des polysaccharides sont obtenus à partir de déchets de la biomasse ou de la production de la biomasse dédiée qui n'est pas en compétition avec les ressources alimentaires. L'utilisation des biopolymères comme *templates* (agents structurants) est une stratégie efficace pour obtenir des matériaux à morphologie contrôlable avec une spécificité structurelle, et des fonctions uniques.

Le principal objectif de cette thèse est double : (1) la synthèse d'oxydes métalliques mixtes à partir de gels ionotropiques d'alginate, dans un premier temps nous chercherons à comparer les oxydes métalliques simples et mixtes préparés par la voie alginate et (2) l'optimisation du système catalytique le plus actif, pour la combustion des COV. Les matériaux obtenus sont testés pour l'oxydation totale du toluène, choisi comme modèle de COV, car il peut être considéré comme un représentant de BTEX (l'un des huit des COV représentatifs²), un grand groupe de polluants de l'air intérieur.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur la problématique générale des COV et les principales familles des catalyseurs utilisés pour leur élimination. Cette étude nous permettra de choisir les systèmes d'oxydes les plus intéressants qui seront synthétisés par la voie alginate et étudiés dans le troisième chapitre.

Le chapitre II résume les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, et décrit les voies de synthèse.

Le chapitre III a pour objectif le choix du système catalytique à base d'oxydes le plus prometteur pour la combustion des COV. Les oxydes simples et mixtes obtenus par la voie alginate seront caractérisés et comparés en termes d'activité dans la réaction d'oxydation totale du toluène.

Dans le chapitre IV nous nous focaliserons plus particulièrement sur le système Cu-Mn-O.

² ASHRAE (American Society of Heating, de réfrigération, et Air-Conditioning Engineers) "méthode d'essai pour déterminer l'efficacité et la capacité des systèmes de purification de l'air en phase gazeuse pour les applications de l'air intérieur"

Nous optimiserons les paramètres de synthèse et la performance catalytique des systèmes synthétisés. Ensuite le système optimisé ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) fera l'objet d'une étude de vieillissement et de recyclage. Enfin nous étudierons de façon exploratoire la mise en forme du catalyseur.

Le chapitre V apporte une contribution à l'étude cinétique de l'oxydation catalytique du toluène sur la spinelle $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Nous avons dans un premier temps évalué la présence éventuelle des limitations diffusionnelles pour choisir les conditions de mesures cinétiques en régime chimique. Dans un deuxième temps nous avons testé trois modèles cinétiques les plus couramment appliqués dans la littérature pour la combustion catalytique.

Enfin une conclusion générale reprendra les résultats marquants obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.I. Les composés organiques volatils

I.I.1 Définition des COV

Les composés organiques volatils (COV) sont tous composés, contenant du carbone et de l'hydrogène, à l'exception du méthane, où le carbone pouvant être substitué partiellement ou totalement par des atomes de chlore, d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore (à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates). Ces composés sont liquides dans les conditions normales, mais très volatils et c'est cette dernière propriété qui va servir à définir les COV. Ainsi, au sens réglementaire européen, les COV sont définis comme tout composé organique à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 20°C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulière. Il existe donc certaines ambiguïtés concernant la définition des COV, car le terme générique de COV ne repose pas sur des critères scientifiques clairement établis.

Quelle que soit leur définition, ces composés peuvent être émis dans l'atmosphère, et leur présence engendre des effets néfastes pour l'homme, mais aussi pour l'environnement [1]. En effet, les COV jouent un rôle dans les mécanismes complexes de formation de l'ozone dans la basse atmosphère. Ils interviennent également dans les processus conduisant à la formation des gaz à effet de serre et du trou de la couche d'ozone. Les COV comprennent un très large éventail de substances, telles que les hydrocarbures aromatiques (par exemple le benzène et le toluène), les hydrocarbures halogénés et les composés oxygénés ou chlorés. Ils entrent dans la composition de nombreux produits courants : peintures, encres, colles, détachants, cosmétiques, solvants... pour des usages ménagers, professionnels ou industriels. Les COV n'ont généralement ni couleur, ni odeur, ni goût aux taux où ils sont présents dans l'air.

Les sources d'émission des COV seront présentées dans la partie suivante, de même que leur impact sur l'homme et l'environnement.

I.I.2 Sources et nature des COV

Les COV sont émis lors de la combustion de carburants ou par évaporation lors de leur stockage ou de leur utilisation. Ils sont également émis par le milieu naturel et certaines aires cultivées. Le Tableau I-1 présente un inventaire des principales sources d'émissions des COV [2].

Tableau I-1. Inventaire de quelques principales sources d'émissions des COV

<i>Sources d'émissions de COV</i>				
Transports	Combustion fixe	Procédés industriels	Déchets solides	Divers
Moteurs	Stockage	Chimie	Incinération	Feux de forêts, de produits agricoles Produits d'entretien
Véhicules	Carburant	Pharmacie	Feux ouverts	
Avions	Centrales	Agroalimentaire	décharges	
Trains	fuel	Métallurgie		
Évaporations des stations de stockage d'hydrocarbures		Minerais		
		pétrochimie		

Les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont les industries chimiques les transports, l'agriculture, le raffinage, l'évaporation de l'essence lors de son stockage ainsi que l'évaporation de solvants organiques.

Parmi les COV les BTEX, terme utilisé pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et xylène, se trouvent généralement dans les produits pétroliers, tels que l'essence et le gazole. Très souvent, le toluène est choisi comme molécule modèle de COV, car il représente une part importante des rejets, puisqu'il est fréquemment utilisé dans divers secteurs industriels.

I.II. Les effets

La grande volatilité des COV leur confère la propriété de se propager plus au moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur la santé humaine et l'environnement (Figure I-1).

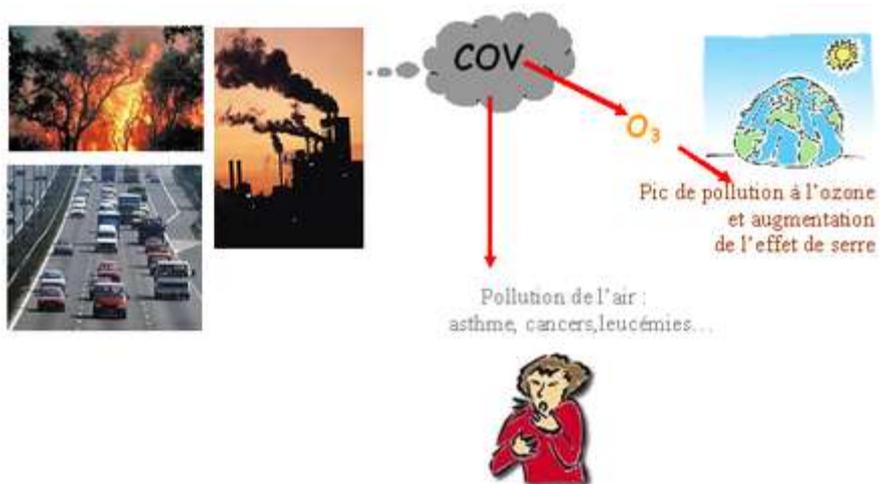


Figure I-1. Impacts des émissions des COV

1. Effets directs

Les émissions des COV ont un impact direct et important sur l'homme du fait de leur toxicité. Leurs effets sont différents selon le polluant envisagé (Tableau I-2). L'exposition aux COV peut provoquer des maladies des voies respiratoires, des maux de tête, des irritations sensorielles et des éruptions cutanées.

Tableau I-2 Principaux polluants: valeurs limites d'exposition (VLE source INRS) et effets sur la santé (source CITEPA)

Famille	Composé	VLE	Effets sur la santé
Hydrocarbures aromatiques	Toluène	100 ppm	Irritation cutanée Troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire Atteinte du système nerveux
Aldéhydes	Formaldéhyde	0.5 ppm	Gêne olfactive
	acétaldéhyde	100 ppm	Irritation des voies respiratoires
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs Irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires Troubles du système nerveux Irritations cutanées

En réponse au risque potentiel que représentent les COV sur la santé, des normes de qualité d'air ont été définies pour un certain nombre de produits volatils. Le Tableau I-2 présente également les valeurs limites d'exposition (VLE), valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition

pondérée (8 h/jour et 40 h/semaine) pour les travailleurs (source INRS), qu'il ne faut pas dépasser.

2. Effets indirects

Les COV participent au réchauffement climatique, considérés comme un gaz à effet de serre, leur capacité d'absorption des rayons infrarouges est 200 fois plus importante qu'une molécule de CO₂ [3]. Les COV sont des précurseurs de la pollution photochimique ; rejetés dans l'atmosphère ils participent à des réactions chimiques radicalaires complexes qui peuvent induire une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère (<12km de la surface de la Terre). Ce gaz bien qu'il filtre les rayonnements UV et infrarouges au niveau de la stratosphère (>12km de la surface de la Terre) pour protéger la planète et les êtres vivants, représente une vraie menace à basse altitude [4]. Celui-ci peut avoir des conséquences sur la santé humaine en provoquant des maux de tête, des troubles respiratoires, des crises d'asthme et des allergies. L'ozone provoque des dommages sur les végétaux, car en perturbant leur activité photosynthétique, il cause une diminution de leur croissance plus ou moins forte suivant les espèces. L'ozone est également responsable de l'accélération du vieillissement des matériaux tels que les plastiques, le caoutchouc, les surfaces peintes, etc. [2]

La présence de COV gazeux dans l'atmosphère dégrade de manière importante la qualité de l'air, et provoque diverses perturbations climatiques. Des procédés de traitement, présentés dans la partie suivante, ont été mis au point afin de limiter les émissions de COV, de nombreuses améliorations étant imposées par des réglementations de plus en plus sévères.

I.III. Réglementations

La législation sur l'environnement a vu le jour suite à la convention de Genève de 1979, où un certain nombre de protocoles ont été signés visant à lutter contre l'acidification, l'eutrophisation et les concentrations excessives en ozone troposphérique. Le dernier de ces protocoles a été signé à Göteborg en 1999. Il se donne pour objectif une réduction des surfaces acidifiées et eutrophisées en Europe, et du nombre de jours de dépassement des seuils de protection de la santé pour l'ozone. La directive du 11 mars 1999 s'inscrit dans un programme européen et international de lutte contre la pollution transfrontière à longue distance. La directive 2001/81/CE du 23 octobre 2001, reprenant la démarche engagée dans le cadre du protocole de Göteborg, fixe également des plafonds d'émissions nationaux pour certains polluants atmosphériques.

La réduction des COV anthropiques est prévue par le droit français à travers les arrêtés du 29 mai 2000 et 2 mai 2002 transcrivant la directive communautaire n°1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations industrielles. Ils modifient de ce fait l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (source : Ministère de L'Écologie et du Développement durable). Ces arrêtés ont été modifiés dans le but de respecter les textes européens et internationaux. Le tableau ci-dessous résume les objectifs chiffrés en termes de flux annuels de polluants pour la France.

Tableau I-3. Les objectifs chiffrés en termes de flux annuels de polluants pour la France (source ADEME 2004)

	Émissions annuelles (kt)			
	SO ₂	NO _x	COV	NH ₃
Émissions 2000	659	1432	1659	791
Objectifs du protocole de Göteborg	400	860	1100	780
Plafonds imposés par la directive 2001/81	375	810	1050	780

Selon l'arrêté de Göteborg en 2006, le niveau maximal d'émissions de COV d'ici 2020 dans les pays membres de l'UE devrait être réduit de près de moitié par rapport à l'année de base 2000 [5]. Afin de se conformer à la législation, un Schéma de Maitrise des Émissions (SME) peut être élaboré à partir d'un niveau d'émission de référence de l'ICPE (Installations classées pour la Protection de l'Environnement). Ce dernier permet donc de réduire les émissions de manière globale, en se concentrant plus particulièrement sur les installations les plus émissives et les plus nocives. Ainsi plusieurs moyens d'action ont été mis en place afin de limiter les émissions industrielles de COV et de permettre l'application des diverses lois environnementales sur le sujet. La partie suivante indique les différentes méthodes existantes pour l'élimination des COV.

I.IV. Méthodes d'élimination des COV

L'ensemble des procédés de traitement des COV peut être divisé en deux grandes catégories selon le caractère destructif ou récupératif du processus utilisé (Figure I-2).

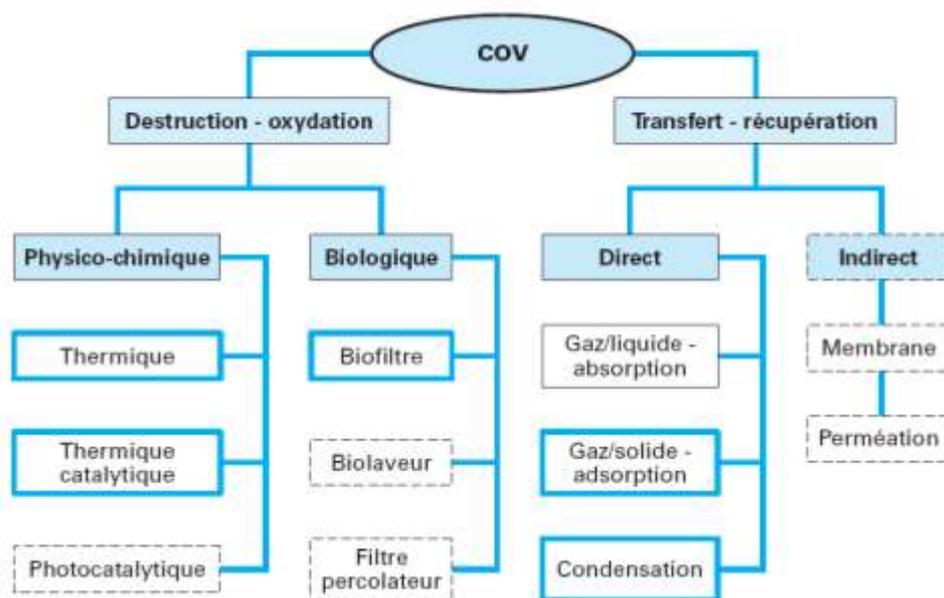


Figure I-2. Principaux procédés de traitement des composés organiques volatils[2]

Les techniques de récupération permettent de valoriser les solvants en tant que matière première, et les techniques de destruction permettent (parfois) de valoriser les solvants sous forme énergétique [6]. L'ensemble de ces procédés est largement décrit dans la bibliographie [2, 3, 6, 7], seuls les procédés thermiques, dans lesquels s'inscrit cette thèse, seront ici présentés.

I.V. Choix d'une technique de traitement

La grande diversité des émissions de COV ainsi que le nombre important de technologies de dépollution différentes traduit bien le fait que d'une part, il n'existe pas de solution universelle pour le traitement des rejets gazeux et que, d'autre part, le choix est assez complexe. Les principaux critères de sélection pour les technologies de réduction des émissions de COV sont : le coût, la nature et la concentration en COV, le débit de gaz et le niveau de contrôle requis [8]. Ainsi, pour une molécule soluble et biodégradable, il est préférable de s'orienter vers le procédé de biofiltration; pour un hydrocarbure, le procédé d'oxydation thermique conviendrait mieux; alors que pour un composé chloré, l'adsorption sur charbon actif serait la plus adaptée [2]. Toutefois, chaque technique possède ses limites d'utilisation, notamment au niveau du débit de gaz à traiter par rapport à la concentration en COV dans l'effluent. Le Tableau I-4 présente les technologies les plus courantes, ainsi que les conditions de fonctionnement dans lesquelles chaque processus fonctionne de manière plus efficace et rentable. Les principaux impacts secondaires de chaque méthode sont également indiqués [3, 9-11].

Tableau I-4. Avantages, inconvénients, performances moyennes et coûts des techniques de traitement

procédé	Concentration en COV (ppm)	Débit (m ³ /s)	Efficacité (%)	Coût de fonctionnement (€/1000 m ³ traité)	Avantages	Inconvénients et limites
Adsorption	20-10000	0,05-3	80-90	0,7 à 2,4	<ul style="list-style-type: none"> *utilisation très simple *supporte les variations de flux * permet la concentration de la pollution avant un traitement final ou la récupération des polluants 	<ul style="list-style-type: none"> *coûts d'exploitation à rajouter pour la régénération de l'adsorbant *craint les humidités supérieures à 50 % *certains composés obstruent durablement les pores (cétones, esters, aldéhydes)
Condensation	50000-100000	0,05-10	70-85	1,4 à 8,2	<ul style="list-style-type: none"> *récupération des solvants 	<ul style="list-style-type: none"> *coût énergétique *débit limité *possibilité d'encrassement *craint l'humidité (formation de givre)
Absorption	500-5000	1-50	95-98	1,7 à 8,2	<ul style="list-style-type: none"> *utilisation simple pour une large gamme de débits, concentrations et composés *technique souple qui accepte les variations de charges *récupération des COV possible en cas d'absorption purement physique 	<ul style="list-style-type: none"> *coût de fonctionnement important lié aux réactifs ou à la phase lavante *généré d'un effluent aqueux pollué *peut engendrer des opérations de séparation supplémentaires *efficacité limitée pour les composés hydrophobes si utilisation d'une solution aqueuse

procédé	Concentration en COV (ppm)	Débit (m ³ /s)	Efficacité (%)	Coût de fonctionnement (€/1000 m ³ traité)	Avantages	Inconvénients et limites
Biodégradation	10-5000	<0,7	60-95	0,2 à 0,5	<ul style="list-style-type: none"> *faible coût d'investissement et de fonctionnement *adaptée aux concentrations faibles et mélanges complexes *rusticité 	<ul style="list-style-type: none"> *écoulements préférentiels *nécessite une surveillance (humidité, éléments nutritifs, décolmatage) *emprise au sol important qui augmente avec le débit
Oxydation thermique	20-20000	0,5-250	95-99	Récupératif : 1 à 6,2 Régénératif : 1,4 à 10,3	<ul style="list-style-type: none"> *Simplicité de mise en œuvre *Efficacité élevée *Récupération de chaleur *Pas de production de déchets 	<ul style="list-style-type: none"> *coût énergétique important *coût d'investissement important *ne convient pas aux gaz halogénés et soufrés *formation de NO_x à contrôler
Oxydation catalytique	100-2000	0,5-25	90-98	0,6 à 6,2	<ul style="list-style-type: none"> *Simplicité de mise en œuvre *Efficacité élevée *Récupération de chaleur *Pas de production de déchets 	<ul style="list-style-type: none"> *coût d'investissement important *cout de maintenance important *Empoisonnement du catalyseur *ne convient pas aux gaz halogénés et soufrés

Les techniques présentées précédemment sont maintenant bien connues et largement utilisées pour le traitement des COV, même si elles font sans cesse l'objet d'optimisation et d'intensification. Toutefois, depuis quelques années, de nouvelles techniques prometteuses sont en cours de recherche-développement, et peuvent présenter à terme un intérêt particulier. C'est le cas du traitement par plasma froid [12, 13], le principe de ce procédé consiste à produire du plasma froid par ionisation d'un gaz plasmagène à l'aide d'une décharge électrique contrôlée

dans une enceinte confinée. Ce dernier joue un triple rôle : précipitation du fait des phénomènes électrostatiques, producteur de rayonnement UV et de radicaux libres. Les effets induits par ces espèces oxydantes sont la rupture de liaisons C—H et donc la transformation des COV en CO₂ et eau [2]. La photocatalyse est également un procédé émergent pour le traitement des COV [14-17]. Dans ce procédé, un semi-conducteur joue le rôle de catalyseur et permet d'oxyder le polluant, en présence d'un rayonnement UV-visible, en espèces minérales non toxiques. Les catalyseurs sont constitués d'oxydes métalliques, le plus utilisé reste le dioxyde de titane (TiO₂), car il est chimiquement et biologiquement inerte, thermodynamiquement stable, relativement facile à fabriquer et à utiliser, non toxique et économique [4]; cependant, ce procédé, bien que le plus avancé en développement doit être encore étudié en termes de sous-produits d'oxydation et d'empoisonnement du catalyseur. Enfin, d'autres procédés ont vu le jour, tels que les procédés hybrides couplant l'adsorption sur zéolithe et l'oxydation par ozonation [18, 19]. La destruction par voie thermique est de nos jours la méthode la plus utilisée, et sera décrite plus en détail dans le paragraphe suivant.

I.V.1. Oxydation thermique

L'oxydation thermique appelée aussi incinération est couramment rencontrée dans l'industrie. Ce procédé consiste à transformer les molécules polluantes en CO₂ et H₂O moins nuisibles à l'environnement en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant [6]. Néanmoins ce système n'est pas adapté lorsque que les gaz à traiter contiennent des hétéroatomes comme du soufre, de l'azote ou des halogènes (chlore, brome, fluor, iode). En effet dans ce cas l'oxydation conduirait respectivement au SO₂, aux NO_x ou à des composés halogénés et cet ensemble de composés est soumis à réglementation [2]. L'incinération thermique a lieu entre 600 et 850 °C en fonction des COV et du procédé mis en œuvre.

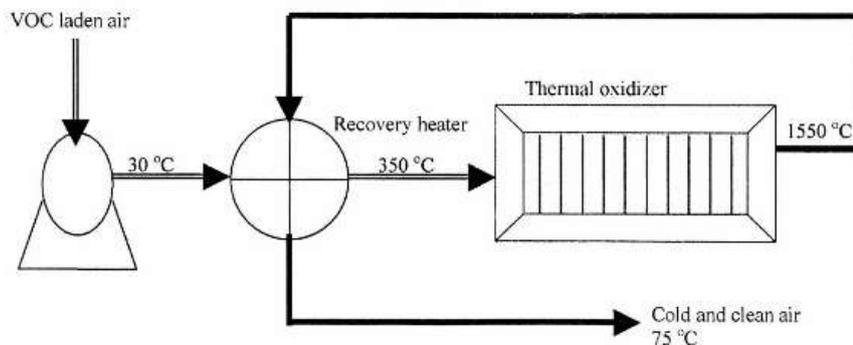


Figure I-3. Schéma de principe de l'oxydation thermique récupératrice [10]

Les incinérateurs sont dits récupératifs (Figure I-3) ou régénératifs (Figure I-4) selon le mode de valorisation de l'énergie obtenue lors de la combustion. Le mode récupératif consiste à utiliser la chaleur contenue dans les effluents épurés afin de préchauffer l'air entrant. Le mode régénératif se caractérise par l'utilisation de lits de garnissage céramique à la place d'un échangeur de chaleur. Le garnissage est alternativement chauffé par les gaz de combustion puis mis en contact avec les gaz entrants afin de les réchauffer [20].

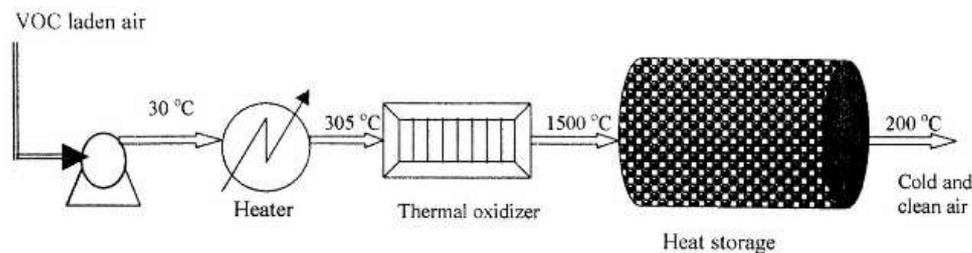


Figure I-4. Schéma de principe de l'oxydation thermique régénérative[10]

Ce procédé de mise en œuvre facile, adapté à une gamme de débit étendue et qui permet de valoriser l'énergie, nécessite certaines conditions indispensables qui influencent le rendement de la réaction. La règle des 3T est alors à prendre en compte : il faut une température, un temps de séjour ainsi qu'un niveau de turbulence suffisant [6].

I.V.2. Oxydation catalytique

La combustion catalytique est une voie alternative pour éliminer les COV, elle permet de réduire considérablement les coûts énergétiques et la formation de sous-produits nocifs [21] comme les dioxines des composés chlorés et d'oxydes d'azote, contrairement à l'incinération thermique [22]. La présence d'un catalyseur, qui augmente la vitesse de réaction d'oxydation, permet à la réaction de se produire à des températures inférieures (entre 200 ° C et 500 ° C) [9, 23] entraînant ainsi une économie d'énergie.

Les systèmes catalytiques sont bien adaptés pour traiter des gammes de concentrations faibles en COV (100 à 2000 ppm). Ils sont souvent utilisés lorsque les taux de flux et le contenu des COV sont variables. Des procédés catalytiques ont été installés, mais ne sont pas aussi populaires que les systèmes d'oxydation thermique directe, principalement en raison des coûts élevés de remplacement du catalyseur. Car l'activité des matériaux catalytiques peut être diminuée par empoisonnement, et comme le recyclage de ces matériaux n'est pas évident ils sont souvent éliminés en tant que déchets ce qui augmente le coût et représente un désavantage pour les systèmes catalytiques[10]. En dépit de ces inconvénients, l'oxydation catalytique permet

d'atteindre de bons résultats. Un aperçu des nombreux aspects relatifs à ce processus sera discuté plus largement dans la section suivante.

I.VI. Les catalyseurs d'oxydations des COV

Par définition, les catalyseurs sont des composés chimiques capables d'exercer sur l'évolution d'une réaction chimique, un effet accélérateur et d'orientation. Ils ne modifient pas l'équilibre thermodynamique de la réaction et ils ne sont pas consommés au cours des réactions. Toutefois, dans certaines conditions de fonctionnement leurs activités peuvent se trouver réduites et entraîner une baisse des performances du système (empoisonnement chimique, colmatage, perte de matière par attrition, effet thermique...). Le rôle du catalyseur est aussi de fournir une voie de réaction alternative entre les réactifs et les produits en diminuant l'énergie d'activation de la réaction [24].

Différents catalyseurs peuvent être utilisés pour le traitement des COV. Ils doivent présenter autant que possible les qualités suivantes : activité élevée, faible sélectivité en produits non désirés, faibles pertes de charges, propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes, longue durée de vie et faible coût. Le choix du catalyseur, pour la réduction des COV, n'est pas une tâche facile parce que l'activité dépend de la molécule spécifique [12], des conditions de réactions et de nombreux paramètres qui peuvent influencer sur l'activité du catalyseur et sa résistance à l'empoisonnement. Les catalyseurs utilisés en oxydation catalytique sont divisés en deux catégories : les catalyseurs à base de métaux nobles supportés (Pt, Pd, Or...) et les oxydes métalliques simples/mixtes (Cu, Mn, Ce, Fe, Co...). Le développement de ces catalyseurs a été largement décrit dans la littérature [24-28] et ce domaine de recherche continue à être très actif. Les sections suivantes décrivent quelques progrès réalisés au cours de ces dernières années dans ce domaine, des discussions sur les caractéristiques les plus importantes liées à ces catalyseurs. Les effets de l'eau, du type de supports et la formation de coke continuent de poser des défis pratiques pour la combustion catalytique de COV [27] et seront aussi discutés.

I.VI.1. Les métaux nobles

Soixante-quinze pour cent des catalyseurs utilisés pour la destruction des COV sont des catalyseurs à base de métaux nobles [29]. Ils sont revendiqués comme étant très efficaces, mais leur coût élevé et la faible stabilité (moins résistants à l'empoisonnement) ont limité leur développement. Beaucoup de données sont disponibles dans la littérature concernant l'oxydation des COV sur les métaux nobles supportés [25]. Depuis les travaux pionniers de Haruta [30], de nombreux travaux portent sur l'utilisation de catalyseurs à base d'or supporté pour l'oxydation

des COV. Toutefois, leur performance dépend fortement de la taille des particules d'or, de la nature du support [30] du procédé de synthèse et des conditions de prétraitement [27].

La plupart des études impliquent l'utilisation de Pt, Pd et Au supportés sur différents supports (TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2), en raison de leur meilleure activité, résistance à la désactivation et capacité de régénération. Il est généralement admis que l'oxydation des COV sur les métaux nobles implique l'adsorption dissociative de l'oxygène, suivie par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (réaction avec un réactif chimisorbée) [8] ou un mécanisme Rideal-Eley (réaction avec un réactif gazeux), selon le caractère nucléophile du réactif organique particulier [25]. Dans le cas de certains métaux tels que l'argent, la chimisorption de l'oxygène est trop forte, ce qui conduit à un mécanisme de type Mars-van Krevelen similaire à celui sur oxydes métalliques (avec formation de lacunes d'oxygène de surface comme l'étape clé et leur reconstitution successive par l'oxygène en phase gazeuse) [25]. Par conséquent, la validité de chaque mécanisme dépend fortement du catalyseur (métal noble et la nature du support) ainsi que de la nature de la molécule COV et il est difficile de généraliser [31].

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'activité catalytique des catalyseurs à base de métaux nobles tels que : la nature du support, la charge et la dispersion en métal, le débit total de gaz, la composition du mélange réactif (rapport VOC/ O_2) et il n'est pas toujours facile de les dissocier. Bernard et al.[32] ont étudié l'influence de tous ces paramètres lors de l'oxydation de propène et de toluène sur des catalyseurs à base de platine supporté par Al_2O_3 . Les résultats montrent que : l'activité catalytique augmente avec l'accroissement de la concentration en COV et la diminution du débit total de gaz, la performance du catalyseur est indépendante de la nature ou du type de support (support avec une surface spécifique et une taille de pores différente) utilisé et que l'activité est attribuée au platine. Cette dernière augmente avec la charge en platine. De plus, les particules de plus grande taille ayant de faibles dispersions en Pt sont plus efficaces pour l'oxydation catalytique complète de propène. Cela pourrait être attribué à la force de la liaison Pt-O, qui est plus faible sur les plus grosses particules et forme des espèces d'oxygène adsorbées plus réactives. Ils montrent aussi que l'activité du catalyseur Pt/ Al_2O_3 dépend de la nature du COV, l'oxydation du propène se produit à des températures inférieures à celles nécessaires à l'oxydation du toluène. Quelques uns de ces paramètres seront repris ci-dessous.

1. Effet de la structure, de la charge, de la taille des cristallites et de la dispersion du métal

L'effet de la taille des particules, en particulier du Pt, sur la combustion catalytique de différents hydrocarbures a été largement étudié [26, 33-35]. Quelques exemples seront détaillés ci-dessous. Lors de l'étude de l'oxydation du propylène par Pt/ γ -Al₂O₃ Carballo et al.[35] ont montré que la vitesse de réaction par unité de masse de catalyseur est quantitativement comparable pour des catalyseurs de différentes tailles de cristallites. La vitesse de réaction par unité de surface du catalyseur (vitesse de réaction spécifique) est différente, car il y a une différence d'ordre dix en taille moyenne de cristallites. Ces résultats indiquent que la réaction présente un comportement exigeant et que la vitesse de réaction spécifique augmente significativement avec la taille des cristallites.

Des résultats similaires ont été constatés par Raic et al.[36] lors de l'oxydation totale de n-hexane et de toluène (sur le catalyseur 0,12% Pt/Al₂O₃). Le nombre de moles de substrat converti par le catalyseur par unité de temps (TOF) pour les deux hydrocarbures est environ 10 fois plus élevé pour le catalyseur ayant une taille de cristallites de Pt de 15,5 nm au lieu de 1,0 nm. En appliquant le mécanisme de Mars Van Krevelen pour les deux hydrocarbures, la constante de vitesse de chimisorption de l'O₂ (K_O) et la constante de vitesse de réaction de surface (K_i) augmentent avec la taille des cristallites de platine. D'autre part, l'énergie d'activation de K_O diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites de Pt alors que l'énergie d'activation de K_i est indépendante de la taille des cristallites. Les valeurs des constantes cinétiques révèlent une plus grande vitesse de réaction pour les catalyseurs avec de grands cristallites. Cela implique, une force de liaison plus faible entre l'oxygène et les atomes de Pt dans le cas des grandes cristallites que sur les petites cristallites.

Lors de la combustion du benzène, en présence du catalyseur Pt/Al₂O₃ Garetto et al.[37] ont confirmé que le taux de conversion du benzène est promu par les grandes cristallites de Pt et indépendant de la dispersion métallique. Ces résultats sont expliqués en considérant que l'oxydation du benzène se fait par l'intermédiaire d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood qui implique une forte et rapide adsorption de benzène sur le platine métallique et suppose que la constante d'adsorption d'oxygène est très faible par rapport à celle de l'étape de réaction de surface. L'augmentation de la taille des particules Pt augmente la densité des espèces Pt-O réactives, mais ne modifie pas le mécanisme de réaction.

Lorsque la charge en Pt diminue de 0,4 à 0,05% (% massique), Tahir et al.[38] ont observé une augmentation de la température correspondant à 50% de conversion du toluène de 180°C à 263°C. Des tendances similaires ont été publiées par Bernard et al. [32].

2. Effet de la nature du support

Le type de support [39] et plus particulièrement les propriétés acido-basiques des supports ont de l'influence sur les performances du catalyseur. Okumura et al. [34] ont étudié l'activité du Pd supporté sur différents supports : MgO, Al₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅ et WO₃ lors de la combustion du toluène. Ils montrent que l'activité catalytique n'est pas corrélée avec la dispersion de Pd et la surface spécifique des catalyseurs, mais que le caractère acide ou basique du support, en induisant un changement d'état d'oxydation du Pd de surface par une interaction électronique entre Pd et la surface de support, va modifier l'activité catalytique.

Lors de la combustion du méthane et l'acétaldéhyde Takeguchi et al.[40] ont montré que l'activité des catalyseurs à base de palladium déposé sur différents supports (Al₂O₃, SnO₂, CeO₂ et ZrO₂), est étroitement liée à la réductibilité du support oxyde. Dans cette étude le catalyseur le plus performant dans la combustion du méthane et de COV est PdO/SnO₂. Les propriétés physiques du catalyseur PdO/SnO₂ sont très différentes des autres catalyseurs à base de PdO supportés. Une partie du palladium présent a été réduit en Pd métallique, même à température ambiante.

L'influence du support est liée à la nature du métal et à la réaction. Par exemple, dans l'oxydation catalytique du 2-propanol l'activité catalytique de Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ et Au/CeO₂ a été trouvée fortement dépendante de la nature du support, mais aussi de la charge en or, de la température de calcination et la teneur en humidité dans la charge d'alimentation [41]. Dans l'oxydation totale du n-hexane, la conversion du n-hexane en CO₂ sur Au/MnO₂ est beaucoup plus élevée que sur Au/TiO₂ [42]. Néanmoins, le catalyseur Au/MnO₂ est légèrement moins actif que le support seul γ -MnO₂, ce qui a été attribué à la perte de surface spécifique. Cependant, le dépôt d'or permet d'éviter le frittage de γ -MnO₂ et, par conséquent, contribue à préserver, d'une certaine façon, son activité en présence de quantités importantes d'eau. Carpentier et al. [43] ont introduit du Pd dans une hydrotalcite Mg/Al. Même si cette addition a rendu le matériau moins stable thermiquement qu'une hydrotalcite classique, une fois calciné ce matériau montre un meilleur comportement catalytique (activité et sélectivité) pour l'oxydation totale du toluène qu'un catalyseur conventionnel à base de palladium sur alumine (Pd/Al₂O₃). A basse température, la formation de CO est très importante pour le catalyseur Pd/Al₂O₃ alors

qu'elle est faible pour les échantillons à base d'hydrotalcite. Cette divergence peut être expliquée en termes de différence de surface, mais aussi dans les propriétés acide-base de surface du support. Le système Pd/ Co_3AlO s'avère également très performant du fait de ses propriétés redox et de sa stabilité [44].

3. Effet du prétraitement du catalyseur

Les traitements sous atmosphère réductrice affectent grandement l'activité catalytique des espèces actives et des supports oxydes. Mitsui et al. [45] ont étudié des catalyseurs à base de Pt et Pd supportés sur les oxydes SnO_2 , ZrO_2 et CeO_2 lors de la combustion catalytique de l'acétaldéhyde, et comparé l'effet d'un traitement sous atmosphère réductrice, à 400°C pendant 15 min dans 50% H_2/N_2 , sur l'activité catalytique en comparaison avec une calcination (traitement à 400°C pendant 30 min dans l'air). Parmi les échantillons calcinés, les catalyseurs Pt et Pd supportés par SnO_2 ont l'activité la plus élevée à basse température, activité liée à la présence d'espèces d'oxyde de Pt/Pd facilement réductibles à température ambiante. Lors d'un traitement sous H_2 , l'activité des solides a été sensiblement dégradée, en raison de la disparition des phases actives et de la formation de phases intermétalliques non actives (PtSn et Pd_3Sn_2). Par contre, l'activité des catalyseurs supportés par ZrO_2 et CeO_2 a été améliorée par un traitement sous H_2 , sans doute liée à la réduction des particules Pt et Pd à l'état métallique.

Lors de l'oxydation de quatre hydrocarbures (1-hexène, le toluène, le benzène et isooctane) sur des catalyseurs à base de palladium, de platine et de rhodium (fabriqués avec des précurseurs contenant du chlore) Cant et al. [46] démontrent que l'ordre des températures d'oxydation pour les hydrocarbures est le même pour chaque métal. Ils ont aussi constaté que l'activité des catalyseurs est améliorée, au cours des cycles, en particulier pour Rh et Pd, et est plus élevée après prétraitements sous atmosphère réductrice (sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) plutôt qu'oxydante (sous O_2). Ceci peut s'expliquer par l'élimination du chlore lors de l'étape d'activation.

4. Effet de la nature du COV

Comme déjà mentionné précédemment, l'activité catalytique des catalyseurs dépend fortement de l'espèce à traiter. Les performances catalytiques d'un catalyseur commercial à base de platine supporté sur γ -alumine dans l'oxydation du benzène, du toluène et de n-hexane dans l'air, seuls ou en mélanges binaires ont été comparées par Ordonez et al. [8]. Dans le cas des composés uniques, la température à 50% de conversion (T_{50}) augmente avec la concentration en benzène et en toluène tandis que le comportement inverse est observé pour le n-hexane. Dans le cas des mélanges, bien que la présence de n-hexane ne modifie pas la conversion du benzène et du

toluène, la présence de benzène ou de toluène inhibe la combustion de l'hexane, et les composés aromatiques s'inhibent l'un l'autre lorsqu'ils réagissent ensemble.

5. Comparaison des métaux nobles

L'ordre d'activité catalytique des métaux nobles dépend beaucoup de la nature du réactif à traiter et dans certains cas, aussi de la méthode de préparation. Des catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Rh, Au) supportés sur TiO_2 ont été préparés par imprégnation par voie humide (IMP) et par dépôt et réduction de la phase liquide (LPRD). Dans le cas de l'oxydation de CO, la tendance varie en fonction de la méthode de préparation. Pour les solides préparés par LPRD l'ordre est comme suit : $\text{Au} \gg \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir}$, tandis que pour les solides préparés par IMP l'ordre est le suivant: $\text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pd} \approx \text{Pt} > \text{Au}$. Par contre, la méthode de préparation ne modifie pas l'ordre dans le cas de l'oxydation de COV. L'ordre d'activité est : $\text{Pt} > \text{Pd} \gg \text{Rh} \approx \text{Ir} \gg \text{Au} \gg \text{support}$, quelle que soit la molécule de COV traitée [47]. Dans certains cas l'ordre d'activité des métaux reste le même, mais les sélectivités en produit de réaction différent[48].

Les catalyseurs à base d'or peuvent avoir une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base d'autres métaux nobles, et cela par l'addition, par exemple, d'un oxyde métallique. Le catalyseur 7.4% $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (%massique) se révèle être aussi actif que $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec une charge en métal similaire) dans l'oxydation catalytique d'hydrocarbures saturés (propane) et insaturés (propène) [49]. L'activité de 7.4% $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est attribuée à l'existence d'une forte synergie entre l'or et le CuO. De plus, l'effet de la taille des particules d'or est d'une importance cruciale pour l'oxydation du propane et moins pertinent pour l'oxydation du propène.

6. Conjugaison de deux métaux nobles

Certaines études montrent que la conjugaison de deux métaux nobles permet d'obtenir des solides plus actifs qu'un solide contenant un seul métal c'est le cas de la combinaison de platine et de palladium [50, 51], mais aussi platine-or [52]. Kim et al. [52] ont constaté que, pour le système Pt et Au sur $\text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$, les particules d'or, de taille nanométrique, favorisent la réduction de l'oxygène de surface et les catalyseurs bimétalliques Pt-Au possèdent alors une activité supérieure lors de l'oxydation totale du toluène que le catalyseur monométallique $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils suggèrent que de nouveaux sites actifs peuvent être formés sur le catalyseur bimétallique Pt-Au par interaction métal-métal.

Si la conjugaison de deux métaux permet dans certains cas d'obtenir des solides plus actifs, l'ordre d'imprégnation des métaux sur le support n'est pas anodin. C'est le cas des systèmes

TiO₂-ZrO₂ imprégnés par du palladium et/ou de l'or lors de l'oxydation de toluène. Pour ces solides, l'activité catalytique varie en fonction du rapport Ti/Zr mais aussi du mode de préparation. Le catalyseur imprégné avec Au puis avec Pd est plus actif que le catalyseur imprégné avec les mêmes métaux, dans l'ordre inverse (PdAu/ TiO₂-ZrO₂ > 1,5 (% massique)Pd/ TiO₂-ZrO₂ > AuPd/ TiO₂-ZrO₂ > Pd/ TiO₂-ZrO₂ > Au/ TiO₂-ZrO₂ > TiO₂-ZrO₂). L'activité la plus élevée attribuée au solide PdAu/ TiO₂-ZrO₂ (80/20) peut être liée à la présence de sites acides forts sur le support et également à la présence d'un effet de synergie entre le palladium et l'or [53]. Lee et al. [54] ont comparé l'activité du palladium et du platine supportés pour l'oxydation de CO en conditions pauvres en oxygène. Le catalyseur contenant du palladium montre une activité inférieure au catalyseur contenant du platine, mais l'addition de ruthénium sur les deux solides et de K₂O pour le palladium permet d'obtenir des solides (PdRh/K₂O/Al₂O₃-CeO₂ et PtRh/Al₂O₃-CeO₂) qui ont une activité assez proche.

Des combinaisons avec d'autres métaux non nobles peuvent également être bénéfiques. Álvarez-Galván et al [55] décrivent que la conjugaison Pd-Mn/Al₂O₃ conduit à une meilleure activité que Mn/Al₂O₃ seul lors de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde. L'activité de Pd-Mn/Al₂O₃ est attribuée à la présence conjointe des espèces Mn⁴⁺/Mn³⁺ et PdO_x à la surface du catalyseur. Le dépôt du couple Pd-Mn par oxydation anodique sur un réseau métallique d'acier inoxydable FeCrNi (noté SSWM) a été décrit par Song et al.[56]. La combinaison des deux métaux donne un catalyseur plus actif que le manganèse seul dans l'oxydation du toluène, de l'acétone et de l'acétate d'éthyle. Dans ce cas l'activité du système 0.1%Pd-6%Mn/SSWM (% massique) est reliée à la grande dispersion des phases actives (PdO et MnO₂).

Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sont généralement instables en combustion catalytique à haute température en présence de vapeur d'eau, à cause de frittage du support. Le dopant peut contribuer à la stabilité du système. Lablame et al.[57] ont proposé une addition de baryum (dopage en surface) au catalyseur Pt/Al₂O₃ pour améliorer la résistance du support au frittage lors de la combustion du butane. Toutefois, l'addition de baryum a modifié la structure électronique et les propriétés catalytiques du platine. L'addition de baryum provoque une légère diminution de l'activité en raison de la couverture partielle des sites actifs par le BaO. Grâce à une légère activation des catalyseurs chargés en Ba sous flux de réactifs, les atomes de platine en surface, préalablement recouvert par BaO, sont réexposés et deviennent plus actifs après le vieillissement. De plus, l'addition de baryum compromet la dispersion du platine à la surface du catalyseur, mais ne l'empêche pas d'être actif. Ce qui permet de conclure que les atomes de

platine à la surface ne peuvent pas être considérés comme la seule phase active, néanmoins d'autres méthodes plus sensibles sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

7. L'empoisonnement du catalyseur

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont largement utilisés en industrie (l'hydrogénation d'aromatiques, le raffinage du pétrole, l'hydrogénation sélective d'acétylène en éthylène, la production d'acétaldéhyde par oxydation de l'éthylène, la production d'acétate de vinyle ...). Leur empoisonnement et leur désactivation peuvent être considérés comme un fardeau pour l'industrie chimique. Albers et al.[58] ont résumé brièvement les principales causes de désactivation et d'empoisonnement des catalyseurs au palladium, tels que la croissance et l'agglomération des particules, le dépôt de coke, l'influence du type de support sur la stabilité... En revanche, l'empoisonnement contrôlé de système catalytique à base de palladium peut avoir un impact bénéfique sur les performances. Par exemple, l'utilisation de plomb dans la synthèse de catalyseur Lindlar (catalyseur au palladium déposé sur du carbonate de calcium) permet d'améliorer et de peaufiner ses propriétés telles que la sélectivité dans l'hydrogénation de $C\equiv C$ à $C=C$ en bloquant certains sites actifs [59, 60].

Le chlore est connu pour être un inhibiteur de l'activité catalytique des catalyseurs. Lors de l'oxydation totale de toluène sur Pt/Al_2O_3 l'effet inhibiteur de chlore a été prouvé et expliqué par la formation d'espèces de platine oxychlorées [61]. Toutefois, un prétraitement initial sous des jets humides peut conduire à une activation complète des catalyseurs Pt supportés préparés à partir de sels précurseurs chlorés.

L'ordre d'activité de métaux nobles peut aussi être affecté par la présence de monoxyde de carbone qui inhibe fortement l'oxydation des hydrocarbures. Patterson et al. [62] ont étudié les catalyseurs à base de Pt, Pd et Rh supportés sur alumine pour l'oxydation de benzène, de toluène et de 1-hexène, seuls ou en mélanges, en présence et en absence de CO. Pour chaque métal, un ordre de réactivité de ces substrats est obtenu. La plus grande différence de réactivité a été obtenue avec le rhodium, très actif dans l'oxydation de 1-héxène, mais médiocre pour l'oxydation de composés aromatiques. Pour chaque substrat un ordre de réactivité des métaux peut être établi. Les différentes tendances d'activité observées ont été rationalisées en termes de rapport de forces entre adsorption-désorption des réactifs sur les différents métaux. Toutefois, l'ordre d'activité diffère en présence de CO, le platine le plus actif en absence de CO, se trouve le moins actif en présence de CO ($Rh > Pd > Pt$) lors de l'oxydation des hydrocarbures.

8. La présence de vapeur d'eau

La vapeur d'eau est habituellement présente dans les fumées industrielles, ainsi l'effet de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique a été discuté dans la littérature. En général, la vapeur d'eau agit comme un inhibiteur de l'oxydation des COV [27]. Cet effet a été expliqué par une diminution du nombre de sites actifs à la surface [63]. Dans le but de confirmer l'effet négatif de l'eau, Chuang et al. [64] ont comparé l'activité de catalyseur au platine sur des supports hydrophiles et hydrophobes pour l'oxydation de plusieurs COV (BTX, le méthanol et le formaldéhyde), et ont constaté que l'oxydation complète pourrait être réalisée à des températures bien inférieures à l'aide de supports hydrophobes.

Cet effet d'un support hydrophobe est confirmé par Wu et al. [65], le platine est supporté sur un copolymère de styrène di-vinylbenzène poreux (SDB). Leurs résultats sont prometteurs dans l'oxydation de toluène parce que la réaction d'oxydation a été améliorée en expulsant l'eau de la surface du catalyseur. Toutefois, l'agglomération des clusters de Pt semble être importante sur SDB ce qui nécessiterait des investigations plus approfondies afin d'augmenter la stabilité des particules de Pt.

9. Support structuré

Enfin, l'utilisation de nouveaux types de supports, structurés, permet d'améliorer l'activité de certains catalyseurs. Domingez et al. [66] ont déposé un revêtement d' Al_2O_3 ou CeO_2 sur des mousses réticulées en céramique pour la préparation de systèmes $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Au/CeO_2 . Après chargement d'or par échange d'ions, les systèmes catalytiques obtenus sont actifs pour l'oxydation du 2-propanol. Le système Au/CeO_2 -monolithe présente les meilleurs résultats catalytiques en raison de la combinaison de la capacité d'oxydation d'atomes d'or avec les propriétés d'oxydoréduction de la phase d'oxyde de cérium.

Le catalyseur Pd/ZrO_2 est plus performant sur un support à porosité hiérarchisée macro-méso que sur un oxyde de zirconium classique [67]. Cela s'explique principalement par la grande dispersion des particules de Pd et la présence d'une grande quantité d'espèces PdO facilement réductibles. Le même type de comparaison est fait pour des catalyseurs à base de platine supporté sur MCM41 ou silice standard : grande surface spécifique, bonne dispersion de Pt et taille des cristallites de Pt de ce solide ont permis d'obtenir d'excellentes performances catalytiques [68].

En conclusion, les catalyseurs à base de métaux nobles supportés montrent une bonne activité à basse température pour l'oxydation totale de COV. Cependant, l'application industrielle de ces

derniers pour l'élimination des COV est limitée par leurs coûts élevés et leurs grandes sensibilités à l'empoisonnement. Ainsi, les catalyseurs à base d'oxyde de métaux non nobles ont été considérés comme des solutions de rechange à plus faible coût [27]. Ils sont généralement plus résistants à l'empoisonnement et, dans certains cas, ils présentent une activité comparable à celle des métaux nobles [69].

I.VI.2. Les oxydes des métaux non nobles

L'activité des oxydes des métaux de transition dans les réactions d'oxydation totale et partielle de composés organiques de natures différentes est très fortement documentée dans la bibliographie. Ils permettent, entre autres, la décomposition de produits chlorés, d'alcools, d'acides, de CO et de différents COV. Les oxydes de quasiment tous les métaux ont été décrits, dans la présente étude, seuls les oxydes métalliques évalués pour l'oxydation des COV seront discutés, mais cette revue ne se veut pas exhaustive.

1. Les oxydes simples

Le Tableau I-5 regroupe les principaux systèmes oxydes/supports/substrats.

Tableau I-5. Principaux systèmes oxydes métalliques/supports/substrats

Oxydes	support	substrat	référence
Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , Fe ₂ O ₃ et Co ₃ O ₄	TiO ₂ et Al ₂ O ₃	1,2-di-chlorobenzène	Krishnamoorthy et al.[70]
MnO _x	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ et SiO ₂	chlorobenzène	Lui et al. [71]
Co ₃ O ₄	γ-Al ₂ O ₃	benzène	Ataloglou et al[72]
CrO _x , MnO _x , VO _x , SnO _x , WO _x , NbO _x , TaO _x , MoO _x , ZrO _x et BiO _x	2 types de TiO ₂ , Al ₂ O ₃ et SiO ₂	benzène	Bertinchamps et al. [73]
Cu, Mn, Fe, V, Mo, Co, Ni, Zn	γ-Al ₂ O ₃	BTX (benzène, toluène et xylène)	Kim et al. [74]
Co, Cu, Fe, et Mn	TiO ₂ (anatase), SiO ₂ et γ-Al ₂ O ₃	toluène	Larsson et al.[75]
Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Mo et Ni	γ-Al ₂ O ₃	toluène	Wang et al. [76]
Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺	clinoptilolite (zéolithe)	toluène	Soylu et al. [77]
Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Mo et Ni,	γ-Al ₂ O ₃	toluène	Wang et al. [76]

Oxydes	support	substrat	référence
CuO _x	CeO ₂ , γ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et V ₂ O ₅	toluène	Wang et al. [76]
CuO _x	ZSM-5 et SiO ₂ amorphes	toluène	Palacio et al.[78]
FeO _x	argile (matière riche en montmorillonite)	toluène	Nogueira et al.[79]
Au	CeO ₂	2-propanol, méthanol et toluène	Scirè et al. [80]
cobalt mésoporeux	/	toluène et méthanol	Xia et al. [81]
CuO	Al ₂ O ₃	méthanol, éthanol, acétaldéhyde, acide formique et acide acétique	Cordi et al.[82]
Au, Ag et Cu	Fe ₂ O ₃	acétone et toluène méthanol, l'éthanol et le 2-propanol	Scirè et al. [83]
CuO	Fe ₂ O ₃	éthanol	Litt et al.[84]
γ -MnO ₂	/	éthanol	Lamaita et al.[85]
MnO _x	/	éthanol	Figuerola et al.[86]
MnO _x	Al ₂ O ₃ et Mg-Al ₂ O ₃ composite	éthanol	Aguero et al. [87]
MnO _x	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ)	éthanol	Trawczynski et al. [88]
Mn ₃ O ₄	/	propane et propène	Baldi et al.[89]
γ -MnO ₂	/	acétate d'éthyle	Lahousse et al.[29]
γ -MnO ₂	/	n-hexane et triméthylamine	Cellier et al.[90]
V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Zr et Ce	α -alumine	cyclohexane	Hettige et al.[91]
Co ₃ O ₄ , CuO, NiO, Mn ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	LaAlO ₃	méthane	McCarthy et al. [92]
MnO _x	ZrO ₂ et TiO ₂	méthane	Kantzer et al. [93]
Pt- CeO ₂	/	méthane	Otsuka et al.[94]
MnO _x	ZrO ₂	méthane et chlorométhane	Dobber et al[95]
CoO _x , MnO _x , CuO, ZnO, Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ et CuZnO	/	naphtalène	Garcia et al.[96]

Oxydes	support	substrat	référence
oxyde de cérium mésoporeux	/	naphtalène	Puertolas et al.[97]
CeO ₂	/	trichloroéthylène (TCE)	Dai et al. [98]
FeO _x	alumine mésoporeuse	trichloréthylène	Lucio-ortiz et al.[99]
Co ₃ O ₄	/	CO	El-Shobaky et al.[100]
Fe ₂ O ₃ dopé par Sm ₂ O ₃ et Y ₂ O ₃	/	CO et H ₂ O ₂	Radwan et al.[101]

Il est difficile de donner un ordre d'activité pour les oxydes métalliques issus de la littérature du fait des différences dans les conditions opératoires utilisées, de nature du composé à traiter de la nature et de la morphologie du support [70, 73] et les paramètres ne sont pas indépendants. La partie suivante est consacrée à illustrer quelques paramètres qui influencent l'activité de ces oxydes particulièrement pour l'oxydation des COV.

I. Effet du support

Dans le but d'identifier le solide le plus actif et l'effet du support, Bertinchamps et al. [73] ont criblé une série de 40 formulations de catalyseurs à base de 10 oxydes de métaux de transition (CrO_x, MnO_x, VO_x, SnO_x, WO_x, NbO_x, TaO_x, MoO_x, ZrO_x et BiO_x) supportés sur 4 supports différents (2 types de TiO₂, Al₂O₃ et SiO₂) au cours de l'oxydation totale du benzène comme molécule modèle de la dioxine. Les résultats montrent que l'oxyde de titane conduit à une meilleure dispersion sous forme de monocouche des phases actives comparées à Al₂O₃ et SiO₂. La variation de la propagation de la phase active sur les différents supports est régie par la différence d'énergie libre de surface et est entièrement expliquée par le concept de «mouillage solide-solide». Le criblage a identifié CrO_x, VO_x et MnO_x comme les phases les plus actives. CrO_x et VO_x sont bien dispersés sous forme de monocouche à la surface de TiO₂. A l'opposé, MnO_x est plus actif lorsqu'il est présent sous forme de cristallites Mn₃O₄ dispersées à la surface de SiO₂.

Les résultats obtenus pour la combustion de toluène dans l'air pour les oxydes des métaux de transition Co, Cu, Fe, et Mn déposés sur TiO₂ (anatase), SiO₂ et γ-Al₂O₃ sont illustrés sur la Figure I-5. [75]

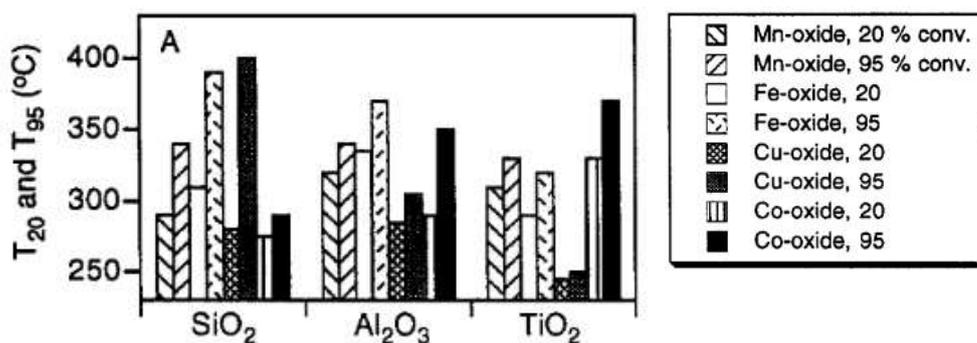


Figure I-5. Température à 20% et 95% de conversion de toluène avec différents oxydes supportés [75]

Dans le cas de l'oxyde de manganèse, il n'y a pas de différence d'activité avec les différents supports, ce qui indique l'absence d'interaction entre la phase active et le support. Dans le cas de l'oxyde de fer, le meilleur support est l'oxyde de titane TiO_2 . Le Tableau I-6 permet de classer l'ordre d'activité (exprimé en termes de température à 95% de conversion) des différents oxydes supportés [75].

Tableau I-6. Ordre d'activité des oxydes simples supportés

support	Ordre d'activité en termes de conversion à 95%
SiO_2 [75]	$\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Co}$
Al_2O_3 [75]	$\text{Fe} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Cu}$
TiO_2 [75]	$\text{Co} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Cu}$

Ces résultats montrent que l'oxyde de cuivre peut être très actif comparé aux autres oxydes en présence d'un support, avec une influence importante du type de support ($\text{CuOx} : \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$). Cette activité est attribuée à la différence de dispersion et d'interaction entre le support et la phase active. Dans la série CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et V_2O_5 , CuO/CeO_2 se révèle être le catalyseur le plus actif, suivi par $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'oxyde CeO_2 contribue sensiblement à l'activité de CuO/CeO_2 , tandis que pour $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ l'activité catalytique est essentiellement due à CuO . Il n'y a pas de lien apparent entre surface spécifique et activité du catalyseur et l'activité catalytique élevée est principalement attribuée à une meilleure dispersion du métal. L'addition de vapeur d'eau ou de CO_2 inhibe de façon significative l'activité des catalyseurs CuO/CeO_2 et $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76].

Kim et al. [74] ont montré que l'activité catalytique des oxydes métalliques peut être sensible à la nature et aux propriétés de surface du support mais aussi à la charge et à la dispersion de

l'oxyde lors de l'étude de l'oxydation complète de BTX (benzène, toluène et xylène) sur les métaux Cu, Mn, Fe, V, Mo, Co, Ni, Zn supportés par γ -Al₂O₃. Parmi eux, le catalyseur Cu/ γ -Al₂O₃ s'est révélé être le plus prometteur. La meilleure activité est obtenue avec le solide 5% Cu/ γ -Al₂O₃ (dans la série 1, 5, 10 et 15% en poids) pour lequel le cuivre est bien dispersé en surface. L'effet de la dispersion est confirmé dans la série Cu/ γ -Al₂O₃>TiO₂ (rutile)>TiO₂ (anatase)>SiO₂. En termes de réactifs, le catalyseur 5% Cu/ γ -Al₂O₃ convertit les BTX selon l'ordre suivant : toluène>xylène>benzène. L'augmentation de la concentration en réactif a un effet inhibiteur sur l'activité catalytique de ce dernier.

Le type de support affecte fortement la dispersion du métal mais également la nature des espèces d'oxydes présentes sur le support. Trawczynski et al. [88] ont étudié l'oxydation de l'éthanol sur les oxydes de manganèse supportés sur différents supports: alumine, oxyde de titane et zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). La présence d'une grande quantité d'espèces d'oxygène réductibles et mobiles dans les catalyseurs supportés MnOx s'est révélée cruciale pour l'activité catalytique de ces solides. La différence de propriétés redox et acide-base des supports et l'échelle de réductibilité (MnOx/YSZ> MnOx/Al₂O₃>MnOx/TiO₂) des catalyseurs MnOx supportés a permis d'indiquer que la réductibilité de l'oxyde MnOx est commandée par l'interaction oxyde-support qui affecte à la fois la structure et la dispersion de la phase active. Des résultats identiques sont obtenus par Kantzer et al. [93] sur l'oxyde de manganèse supporté sur ZrO₂ et TiO₂. L'addition de l'oxyde de cérium à l'oxyde de zirconium et l'oxyde de tungstène à l'oxyde de titane permet d'augmenter la réductibilité des espèces d'oxyde de manganèse.

II. Utilisation de support structurés

D'autres types de matériaux peuvent être utilisés pour supporter les oxydes métalliques comme les zéolithes [77, 78]. Soylu et al. [77] ont testé les oxydes (Mn²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) supportés sur clinoptilolite (zéolithe) dans l'incinération catalytique du toluène. Sur ce support, l'activité des différents catalyseurs a été corrélée avec la cristallinité, l'acidité de surface, les propriétés d'adsorption et la morphologie. La meilleure activité, obtenue avec l'oxyde de manganèse MnO₂ a été corrélée à sa capacité à maintenir son potentiel redox.

Xia et al. [81] ont, quant à eux, synthétisé des oxydes de cobalt mésoporeux et comparé leurs activités avec des oxydes de cobalt non poreux lors de l'oxydation du toluène et du méthanol. Leur excellente performance catalytique a été associée à leurs grandes surfaces spécifiques, une concentration en oxygène adsorbé plus élevée et une meilleure réductibilité à basse température ainsi qu'à leur structure mésoporeuse bien ordonnée.

III. Effet de la voie de synthèse

Il est connu que la méthode de préparation et le choix du précurseur de métal ont un effet important sur la dispersion, la surface spécifique, la morphologie, et d'autres propriétés structurales et texturales des catalyseurs d'oxyde métallique, tous paramètres qui influent sur leur performance catalytique [102].

Ataloglou et al.[72] ont étudié l'influence de la concentration initiale de la solution d'imprégnation utilisée pour le dépôt de Co sur la surface de γ -alumine par un procédé de filtration de dépôt d'équilibre (FED), sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique pour l'oxydation totale du benzène. L'augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation a provoqué un changement dans la composition de la phase formée, favorisant la formation de Co_3O_4 et par conséquent influençant l'activité catalytique du matériau. Les cristallites Co_3O_4 présentent de faibles interactions avec le support et sont facilement réductibles ce qui expliquerait leurs fortes activités catalytiques.

Dispersion et réductibilité sont donc deux paramètres clé. Le procédé de synthèse du catalyseur peut affecter les propriétés du catalyseur, y compris la surface, la morphologie, la cristallinité, la dispersion et l'interaction des sites actifs et les métaux dopants sur la surface du catalyseur. Dong et al. [103] ont étudié les comportements de dispersion et de la réduction de CuO sur Fe_2O_3 sur les catalyseurs préparés par le procédé d'humide naissante. Ils ont constaté que la capacité de dispersion de CuO sur Fe_2O_3 est de $13,7\text{Cu}^{2+}/\text{nm}^2$ et que la chaleur (calcination) influe sur l'interaction entre CuO et Fe_2O_3 .

De plus, la stabilité catalytique d'un oxyde métallique peut être améliorée par la méthode de préparation. Puertolas et al.[97] ont préparé des oxydes de cérium mésoporeux qui se sont montrés très actifs et stables pour l'oxydation totale du naphthalène. La stabilité catalytique peut être due à la méthode de préparation utilisée qui permet la synthèse de matériaux de grande surface à des températures élevées, par conséquent, la structure est plus résistante au frittage.

IV. Autres paramètres

Il faut également prendre en compte

- la différence d'adsorption du composé organique et de l'oxygène O_2 sur le catalyseur. C'est le paramètre retenu par Wang et al. [76] pour expliquer la supériorité du cuivre dans la série Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Mo et Ni supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- la résistance du catalyseur aux dépôts de carbone [91].

2. Les oxydes mixtes ou mélange d'oxydes

Les oxydes métalliques peuvent jouer le double rôle de phase active et de support pour des oxydes métalliques ou encore de métaux nobles [80, 83, 84, 104, 105] et la méthode de préparation peut conduire à l'incorporation des ions métalliques dans le réseau cristallin du support. Plusieurs combinaisons sont donc possibles, des simples mélanges d'oxydes aux véritables solutions solides que sont les oxydes mixtes. La distinction entre mélange d'oxydes et solution solide n'est d'ailleurs pas toujours très claire dans les différentes données de la bibliographie [22].

Le Tableau I-7 regroupe les principaux systèmes système/supports/oxyde mixtes-couple d'oxyde/substrats.

Tableau I-7. Principaux systèmes oxydes métalliques/supports/substrats

Système	Support	Oxydes mixtes-couple d'oxydes	Substrat	Référence
Cu-Mn Mn-Ce Cu-Ce	γ -Al ₂ O ₃	CuO-MnO _x MnO _x -CeO ₂ CuO-CeO ₂	toluène	Saqer et al. [69]
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	/	Ce _{0,6} Fe _{0,4} O ₆	CH ₄	Li et al.[106]
CuO	Fe ₂ O ₃	CuO/Fe ₂ O ₃	éthanol	Litt et al.[84]
CuO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ CuO ₄	CO	El-Shobaky et Fahmy [107]
CuO-CeO ₂ CuO-Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Ce-CuO/ZrO ₂ Y-CuO/ZrO ₂	méthane	Huang et al.[108]
Co ₃ O ₄ -Fe ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	/	CoFe ₂ O ₄ MnFe ₂ O ₄	H ₂ O ₂	Shaheen et al.[109]
CuO-Fe ₂ O ₃	/	CuFe ₂ O ₄	H ₂ O ₂	Shanheen et al. [110]
Fe-Mn Co-Mn Cu-Mn	/	Mn _{0,4} Fe _{0,6} Mn _{0,4} Co _{0,6} Mn _{0,67} Cu _{0,33}	toluène	Li et al[22]
Cu-Mn	/	Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	éthanol	Morales et al. [111]
Cu-Mn	/	Cu-Mn	benzène	Cao et al.[112]
Cu-Mn	TiO ₂	Mn _{1,6} Cu _{1,4} O ₄	toluène	Vu et al. [113]
Cu-Mn	/	Cu _x Mn _{3-x} O ₄	méthanol	Papavasiliou [114]
Co-Mn	/	Co _{2,66} Mn _{0,34} O ₄	propène acétylène	Tian et al.[115]

Système	Support	Oxydes mixtes-couple d'oxydes	Substrat	Référence
Ce-Zr	/	$Ce_xZr_{1-x}O_2$	n-hexane 1,2-dichloroéthane trichloréthylène	Gutiérrez-Ortiz et al. [116]
MnOx-CeO ₂	/	MnOx-CeO ₂	chlorobenzène	Xingyi et al. [117]
MnOx-CeO ₂	/	MnOx-CeO ₂	Ethanol acétate d'éthyle toluène	Delimaris et al. [118]
MnO ₂ -CeO ₂		Synergie MnO ₂ - CeO ₂	o-xylène	Wu et al. [119]
Au/MOx (M: Ce, Mn, Co, Fe)	Al ₂ O ₃	Au/MOx	C ₃ H ₆	Gluhoi et al. [120]
CuOx-CeO ₂ CuMn ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	CuOx-CeO ₂ CuMn ₂ O ₄	CO acétate d'éthyle éthanol	Larsson et al. [121]
ZrO ₂ dopé M (M :Mn, Co, Cr, Fe et Ni)	/	M-ZrO ₂	toluène méthyl éthyl cétone	Choudhary et al. [122]
Zn-Co	Al ₂ O ₃	Zn _x Co _{3-x} O ₄	acétone toluène styrène	Klissurski et al. [123]
CuO-NiO	/	Synergie CuO- NiO	CO	El-Shobaky et al.[124]
MnOx-CeO ₂		MnOx-CeO ₂	formaldéhyde	Tang et al. [125]
Mn-Cu	ZrO ₂ TiO ₂	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	éthanol	Morales et al. [126]
Fe-Co	/	CoFe ₂ O ₄	CO	Biabani-Ravandi et al. [127]
CeO ₂ -MOx (M = Cu, Mn, Fe, Co et Ni)		CeO ₂ -MOx ou le réseau de CeO ₂ est dopé par M	CO CH ₄	Qiao et al. [128]
Mn-Co	silice	MnCo ₂ O _{4.5}	n-hexane	Todorova et al.[129]

Assez généralement les mélanges d'oxydes sont plus actifs que les oxydes simples qui les composent [69, 84, 106-108]. Comme pour les métaux nobles, on va retrouver tous les paramètres classiques influençant les performances catalytiques comme :

1) la méthode de préparation (souvent la co-précipitation) et d'activation des catalyseurs qui va affecter la surface spécifique, la morphologie, la cristallinité et la nature des sites actifs des métaux dopants [22, 84, 109, 124-127, 129]. Par exemple, Morales et al. [126] ont étudié l'effet de la température de calcination ($T = 673, 873$ et 1073 K) des oxydes MnCu/ZrO_2 et MnCu/TiO_2 sur leur activité catalytique lors de l'oxydation totale de l'éthanol. Dans les deux groupes de catalyseurs, l'augmentation de la température de calcination a produit trois effets: la séparation des phases, une augmentation de la cristallinité et une transformation de phase du support. La meilleure performance catalytique a été attribuée au catalyseur MnCu/TiO_2 calciné à 673 K et MnCu/ZrO_2 calciné à 873 K associé à la forte dispersion des phases actives MnO_x et CuO_x . L'activité catalytique de MnCu/TiO_2 a également été favorisée par sa grande surface spécifique.

2) la nature et la teneur de chacun des oxydes [106, 108-111, 115, 116, 119]. Par exemple, Shaheen et al. [109] ont étudié l'effet du dopage de l'oxyde de fer, mais aussi les effets du traitement thermique sur la nature des espèces et les propriétés catalytiques. Une série de systèmes $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été préparée en utilisant les oxydes Co_3O_4 et Mn_2O_3 comme dopants (de 0,25 à 4 % en mole) de Fe_2O_3 . Une calcination à basse température conduit à la formation d'oxydes libres, alors qu'à haute température il y a formation de composés ferrite (CoFe_2O_4 ou MnFe_2O_4). L'activité catalytique augmente de façon significative avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de cobalt ou de manganèse. Cette hausse d'activité est attribuée à l'augmentation de la concentration de constituants à activité catalytique et/ou à la formation de nouveaux sites actifs. En outre, les activités catalytiques des solides dopés augmentent en augmentant la température de calcination de 350 à 550°C puis diminuent de manière significative avec l'augmentation de la température de traitement à 750°C . La diminution progressive de l'activité est due à la formation de composés de ferrite inactifs et/ou processus de frittage. De même pour le système ($\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$) la présence d'un excès de CuO dans le mélange stimule la formation de cristaux de la phase ferrite de cuivre inactive, résultat de l'interaction solide-solide entre les oxydes correspondants, tandis que l'excès de Fe_2O_3 entrave le processus précédent [110].

3) la nature de la molécule à traiter [121-123]; par exemple, Larsson et al. [121] ont comparé l'activité catalytique de plusieurs oxydes métalliques: $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, lors de la combustion du CO , d'acétate d'éthyle et d'éthanol. Le catalyseur $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ s'est trouvé moins actif que le catalyseur $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxydation du CO , mais il est le plus actif pour la combustion d'acétate d'éthyle et d'éthanol. L'activité de $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est attribuée à la présence d'espèces d'oxyde de cuivre bien

dispersées et des cristallites de CuO associées à l'oxyde de cérium sur l'alumine, espèces actives pour la combustion de CO. Alors que l'effet de synergie entre le cuivre et le manganèse est responsable de la forte activité de l'oxyde $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxydation complète de l'acétate d'éthyle et d'éthanol

Il est généralement admis que l'oxydation d'hydrocarbures se déroule par l'intermédiaire d'un mécanisme d'oxydoréduction dans laquelle l'étape de détermination est le taux d'élimination d'oxygène de l'oxyde métallique. Ainsi, la réductibilité des espèces d'oxydes métalliques semble être l'un des paramètres les plus importants qui affectent la performance catalytique pour l'oxydation des COV. La réductibilité d'un oxyde métallique, et par conséquent, l'activité catalytique, peut être améliorée en présence d'un second composant [69, 130]. De plus, la combinaison de deux oxydes permet aussi d'accroître la stabilité catalytique des oxydes métalliques [115, 118, 120] et dans certains cas la sélectivité en produits de réaction. Par exemple, les oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ se réduisent à des températures inférieures à celles des oxydes simples correspondants, les ions Mn promouvant la réduction de l'oxyde de cérium. La surface spécifique des catalyseurs $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ est plus grande que celle des oxydes simples préparés avec la même méthode. Cette surface élevée contrebalance leur activité spécifique plus faible, mais, dans la pratique ils permettent une conversion complète des COV étudiés (éthanol, acétate d'éthyle et toluène) à des températures plus basses que les oxydes simples. En outre, l'interaction entre MnO_x et CeO_2 conduit à une stabilisation structurelle et thermique des catalyseurs [118]. Vu et al. [113] ont étudié l'oxydation des COV avec des catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de cuivre supportés sur TiO_2 anatase. Ils montrent aussi que l'activité catalytique varie avec le rapport Cu/Mn et trouvent que le catalyseur $\text{CuMnO}_x/\text{TiO}_2$ (Cu/Mn = 1) donne le meilleur résultat, du fait de la formation de la phase spinelle $\text{Mn}_{1,6}\text{Cu}_{1,4}\text{O}_4$.

I.VI.3.Oxydes des métaux non nobles versus métaux nobles supportés ?

Bien qu'il soit difficile de comparer les différents catalyseurs, quelques exemples de la bibliographie le permettent. Le catalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ (30 % - 70 % en poids), convertit totalement le toluène à 275 °C, les auteurs [131] le compare favorablement avec $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 % de conversion du toluène à 225 °C). Heyes et al.[132] considèrent le catalyseur CuO aussi efficace que le platine pour la combustion du n-butanol et du méthyl-mercaptan (ordre d'activité : $\text{CuO}=\text{Pt}>\text{MnO}_2>\text{V}_2\text{O}_5>\text{Co}_3\text{O}_4$). L'oxyde de cuivre $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est plus actif que $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxydation totale de l'éthanol [133]. Lahousse et al.[29] ont comparé les performances de l'oxyde métallique $\gamma\text{-MnO}_2$ et de Pt/TiO_2 pour l'élimination des COV. L'étude a porté sur la comparaison de l'activité, mais aussi sur la sensibilité aux effets de la concurrence

entre composés, sur l'influence de la vapeur d'eau et sur la stabilité. L'oxyde métallique s'est révélé plus actif que le platine supporté et sa performance moins affectée par les interférences entre les COV. En revanche, l'activité du métal noble apparaît légèrement plus stable, ce qui est en contradiction avec le résultat généralement attendu. Tous deux sont affectés par la vapeur d'eau qui diminue légèrement leur efficacité. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 détruit plus efficacement le n-butanol et la n-propylamine que le catalyseur Pt, qui, lui, est le plus performant pour la conversion de l'acroléine, de toluène et de l'acide butyrique [134]. Le catalyseur Mn_{0.67}-Cu_{0.33} (% molaire) a montré une activité très proche de l'activité d'un catalyseur commercial 0,5 % en poids Pd/Al₂O₃ largement utilisé pour l'oxydation catalytique du toluène [22].

I.VII. Conclusion

Si les métaux nobles restent les plus actifs dans la réaction de combustion catalytique des COV, leur coût et la raréfaction des ressources minières, les destineront plutôt à des réactions catalytiques plus exigeantes. L'utilisation d'oxydes de métaux non nobles présente certains avantages dans la recherche d'un matériau catalytique plus économique et plus respectueux de l'environnement, évitant les problèmes de coût liés aux déchets et récupération de métaux précieux. Ces avantages sont en premier lieu liés à leur coût, inférieur à celui des métaux nobles, leurs temps de désactivation plus longs ainsi qu'à leur résistance à l'empoisonnement. Comme pour les métaux nobles, les propriétés catalytiques des oxydes métalliques supportés dépendent fortement de la méthode de préparation, du type de sel précurseur et du support utilisés. La sélection d'un support efficace a une importance particulière pour obtenir un catalyseur avec une bonne performance, parce que l'état et la structure du support influence fortement le type d'oxydes métalliques formé et sa dispersion. Bien que des progrès significatifs aient été accomplis dans le développement de catalyseurs à base d'oxydes métalliques pour la combustion des COV, plusieurs défis doivent encore être relevés, principalement ceux liés à l'empoisonnement et la stabilité des catalyseurs.

La présente étude s'intègre dans le domaine de l'élimination des COV, par combustion catalytique. Cette technologie est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et économiquement faisable. Elle présente l'intérêt de pouvoir fonctionner avec des courants d'effluents dilués en COV (<1% COV) et à des températures beaucoup plus basses que l'incinération thermique classique. En outre, la combustion catalytique vise la destruction des composés polluants plutôt que de transférer le polluant à une autre phase, comme c'est le cas pour les technologies de condensation et adsorption.

L'objectif de ce présent travail est de proposer une nouvelle voie de synthèse pour la préparation de matériaux à base d'oxydes métalliques non supportés et de les évaluer comme catalyseurs en oxydation totale de toluène, choisi comme modèle de COV. La voie de synthèse retenue, développée au laboratoire depuis quelques années, fait appel à un précurseur peu coûteux, issu de la biomasse, l'alginate, et permet d'obtenir des matériaux de structures et de morphologies contrôlées.

I.VIII. Références bibliographiques

1. J.A.Horsley, Catalytica Environmental Report E4. *Catalytica Studies Division, Mountain View, CA* 1993.
2. P.Le Cloirec, COV (composés organiques volatils). *Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement* 2004, base documentaire : TIB327DUO, (ref. article : g1835).
3. P.Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. *Ed. Lavoisier TEC&DOC* 1998.
4. N.Mhiri, étude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par composé organique volatil. *thèse de doctorat en Sciences et ingénierie des ressources, procédés, produits, environnements* 2009.
5. Environmental Fact Sheet Numero 19, Produced by The Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, Göteborg, Sweden. January 2006.
6. N.Soltys, Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés* 1998, J 3, (928), 1-11.
7. P.Le Cloirec, COV (Composés organiques volatils). *techniques de l'Ingénieur* 2003, G1, (835), 1-10.
8. S.Ordóñez, L.Bello, H.Sastre, R.Rosal, F.V.Díez, Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 38, (2), 139-149.
9. V.P.C.O.Santos, Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds. *thèse de doctorat en Génie chimique et biologique* 2010.
10. F.I.Khan, A.K.Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2000, 13, 527-545.
11. P.-F.Biard, Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact. Traitement du sulfure d'hydrogène par le chlore à l'échelle semi-industrielle et de COV odorant par oxydation avancée O₃/H₂O₂ à l'échelle du laboratoire. *thèse de doctorat en sciences de la matière* 2010.
12. N.Mericam-Bourdet, Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur Plasma Froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique. *thèse de doctorat en Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes* 2012.
13. J.Van Durme, J.Dewulf, C.Leys, H.Van Langenhove, Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 78, (3-4), 324-333.
14. A.E.Cassano, O.M.Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today* 2000, 58, (2-3), 167-197.
15. S.Anandan, M.Yoon, Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2003, 4, (1), 5-18.
16. S.Wang, H.M.Ang, M.O.Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International* 2007, 33, (5), 694-705.
17. S.Higashimoto, W.Taniata, Y.Nakagawa, M.Azuma, H.Ohue, Y.Sakata, Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-doped TiO₂ modified by vanadium species. *Applied Catalysis A: General* 2008, 340, (1), 98-104.
18. T.Merle, J.S.Pic, M.-H.Manero, H.Debellefontaine, carbon and hydrophobic zeolite efficiencies in 2,4-dichlorophenol advanced ozonation. *Ozone Science and Engineering* 2010, 32, (6), 391-398.
19. N.Brodu, H.Zaitan, M.-H.Manero, J.S.Pic., Removal of Volatil Organic Compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic aluminosilicate. . *5th IWA Odours & VOCs Conference, Vittoria, Brasil* 2011.
20. F. Heymes, Traitement d'air chargé en COV hydrophobes par un procédé hybride: Absorption-prévaporisation. *Thèse de doctorat en Sciences des Procédés Biologiques et Industriels* 2005.
21. F.Wang, H.Dai, J.Deng, G.Bai, K.Ji, Y.Liu, Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: highly effective catalysts for the removal of toluene. *Environ Sci Technol* 2012, 46, (7), 4034-41.

22. W.B.Li, W.B.Chu, M.Zhuang, J.Hua, Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. *Catalysis Today* 2004, 93-95, 205-209.
23. E.C.Moretti, Reduce VOC and HAP emissions. *Chem. Eng. Prog* 2002, 98, 30-40.
24. K.Everaert, J.Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater* 2004, 109, (1-3), 113-139.
25. J.J.Spivey, Complete catalytic-oxidation of volatile organics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2165-2180.
26. P.Papaeftimiou, T.Ioannides, X.E.Verykios, Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997, 13, (3-4), 175-184.
27. W.B.Li, J.X.Wong, H.Gong, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today* 2009, 148, (1-2), 81-87.
28. J.N.Armor, Environmental catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 1992, 1, (4), 221-256.
29. C.Lahousse, A.Bernier, P.Grange, B.Delmon, P.Papaeftimiou, T.Ioannides, X.T.Verykios, Evaluation of gamma-MnO₂ as a VOC removal catalyst: Comparison with a noble metal catalyst. *J. Catal.* 1998, 178, (1), 214-225.
30. M.Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 1997, 36, (1), 153-166.
31. L.F.Liotta, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 100, (3-4), 403-412.
32. S.Benard, M.Ousmane, M.Retailleau, A.Boreave, P.Vernoux, A.Giroir-Fendler, Catalytic removal of propene and toluene in air over noble metal catalyst. This article is one of a selection of papers published in this Special Issue on Biological Air Treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering* 2009, 36, (12), 1935-1945.
33. P.Briot, A.Auroux, D.Jones, M.Primet, Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina. *Applied Catalysis* 1990, 59, (1), 141-152.
34. K. Okumura, H. Tanaka, M.Niwa, Influence of acid-base property of support on the toluene combustion activity of palladium. *Catal. Lett.* 1999, 58, 43-45.
35. L.M.Carballo, E.E.Wolf, Crystallite size effects during the catalytic oxidation of propylene on Pt γ -Al₂O₃. *J. Catal.* 1978, 53, (3), 366-373.
36. N.Radic, B.Gerbic, A.Terlecki-Baricevic, Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts: Platinum crystallite size effect. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 50, (3), 153-159.
37. T.F.Garetto, C.R.Apestequia, Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 32, (1-2), 83-94.
38. S.F.Tahir, C.A.Koh, Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst. *Chemosphere* 1999, 38, (9), 2109-2116.
39. S.M.Saqer, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Catalytic activity of supported platinum and metal oxide catalysts for toluene oxidation. *Topics in Catalysis* 2009, 52, (5), 517-527.
40. T.Takeguchi, S.Aoyama, J.Ueda, R.Kikuchi, K.Eguchi, Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Supported Precious Metal Catalysts. *Topics in Catalysis* 2003, 23, (1-4), 159-162.
41. S.Y.Liu, S.M.Yang, Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides. *Applied Catalysis A: General* 2008, 334, (1-2), 92-99.
42. C.Cellier, S.Lambert, E.M.Gaigneaux, C.Poleunis, V.Ruaux, P.Eloy, C.Lahousse, P.Bertrand, J.-P.Pirard, P.Grange, Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70, (1-4), 406-416.
43. J.Carpentier, J.F.Lamonier, S.Siffert, E.A.Zhilinskaya, A.Aboukais, Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis A: General* 2002, 234, (1-2), 91-101.
44. P.Li, C.He, J.Cheng, C.Y.Ma, B.J.Dou, Z.P.Hao, Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 101, (3-4), 570-579.
45. T.Mitsui, K.Tsutsui, T.Matsui, R.Kikuchi, K.Eguchi, Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 78, (1-2), 158-165.

46. N.W.Cant, D.E.Angove, M.J.Patterson, The effects of residual chlorine on the behaviour of platinum group metals for oxidation of different hydrocarbons. *Catalysis Today* 1998, 44, (1–4), 93-99.
47. V.P.Santos, S.A.C.Carabineiro, P.B.Tavares, M.F.R.Pereira, J.J.M.Órfão, J.L.Figueiredo, Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 99, (1-2), 198-205.
48. N.W.Cant, W.K.Hall, Catalytic oxidation: II. Silica supported noble metals for the oxidation of ethylene and propylene. *J. Catal.* 1970, 16, (2), 220-231.
49. A.C.Gluhoi, N.Bogdanchikova, B.E.Nieuwenhuys, Total oxidation of propene and propane over gold–copper oxide on alumina catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. *Catalysis Today* 2006, 113, (3–4), 178-181.
50. S.Vigneron, P.Deprelle, J.Hermia, Comparison of precious metals and base metal oxides for catalytic deep oxidation of volatile organic compounds from coating plants: test results on an industrial pilot scale incinerator. *Catalysis Today* 1996, 27, (1–2), 229-236.
51. C.Micheaud, P.Marecot, M.Guérin, J.Barbier, Preparation of alumina supported palladium–platinum catalysts by surface redox reactions. Activity for complete hydrocarbon oxidation. *Applied Catalysis A: General* 1998, 171, (2), 229-239.
52. K.-J.Kim, S.-I.Boo, H.-G.Ahn, Preparation and characterization of the bimetallic Pt–Au/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Influence of Pt–Au molar ratio on the catalytic activity for toluene oxidation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2009, 15, (1), 92-97.
53. M.Hosseini, S.Siffert, R.Cousin, A.Aboukaïs, Z.Hadj-Sadok, B.-L.Su, Total oxidation of VOCs on Pd and/or Au supported on TiO₂/ZrO₂ followed by “operando” DRIFT. *Comptes Rendus Chimie* 2009, 12, (6-7), 654-659.
54. C.-H.Lee, Y.-W.Chen, Effect of additives on Pd/Al₂O₃ for CO and propylene oxidation at oxygen-deficient conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 17, (4), 279-291.
55. M.C.Álvarez-Galván, V.A.de la Pena O'Shea, J.L.G.Fierro, P.L.Arias, Alumina-supported manganese- and manganese–palladium oxide catalysts for VOCs combustion. *Catalysis Communications* 2003, 4, (5), 223-228.
56. C.Song, M.Chen, C.Ma, X.Zheng, Pd-MnStainless Steel Wire Mesh Catalyst for Catalytic Oxidation of Toluene, Acetone and Ethyl Acetate. *Chinese Journal of Chemistry* 2009, 27, 1903-1906.
57. V.Labalme, E.Garbowsky, N.Guilhaume, M.Primet, Modifications of Pt/alumina combustion catalysts by barium addition II. Properties of aged catalysts. *Applied Catalysis A: General* 1996, 138, (1), 93-108.
58. P.Albers, J. Pietsch, S.F.Parker, Poisoning and deactivation of palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001, 173, (1-2), 275-286.
59. H.Lindlar, A new catalyst for selective hydrogenation. *Helvetica Chimica Acta* 1952, 35, (2), 446-450.
60. R.Schlögl, K. Noack, H.Zbinden, A.Reller, The microstructure of selective palladium hydrogenation catalysts supported on calcium carbonate and modified by lead (Lindlar catalysts), studied by photoelectron spectroscopy, thermogravimetry, X-ray diffraction and electron microscopy. *Helvetica Chimica Acta* 1987, 70, 627.
61. M.Paulis, H.Peyrard, M.Montes, Influence of Chlorine on the Activity and Stability of Pt/Al₂O₃ Catalysts in the Complete Oxidation of Toluene. *J. Catal.* 2001, 199, (1), 30-40.
62. M.J.Patterson, D.E.Angove, N.W.Cant, The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C₆ to C₈ hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 26, (1), 47-57.
63. P.Marécot, A.Fakche, B.Kellali, G.Mabilon, P.Prigent, J.Barbier, Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994, 3, (4), 283-294.
64. K.T.Chuang, B. Zhou, S.Tong, Kinetics and Mechanism of Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Hydrophobic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, (7), 1680-1686.
65. J.C.-S.Wu, T.-Y.Chang, VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports. *Catalysis Today* 1998, 44, (1–4), 111-118.

66. M.I.Domínguez, M.Sanchez, M.A.Centeno, M.Montes, J.A.Odriozola, 2-Propanol oxidation over gold supported catalysts coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 277, (1–2), 145-154.
67. H.L.Tidahy, M.Housseni, S.Siffert, R.Cousin, J.F.Lamonier, A.Aboukaïs, B.L.Su, J.M.Giraudon, G.Leclercq, Nanostructured macro-mesoporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene. *Catalysis Today* 2008, 137, (2–4), 335-339.
68. F.W.Yan, S.F.Zhang, C.Y.Guo, F.B.Li, F.Yan, G.Q.Yuan, Total oxidation of toluene over Pt–MCM-41 synthesized in a one-step process. *Catalysis Communications* 2009, 10, (13), 1689-1692.
69. S.M.Saqer, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 103, (3-4), 275-286.
70. S.Krishnamoorthy, J.A.Rivas, M.D.Amiridis, Catalytic Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene over Supported Transition Metal Oxides. *J. Catal.* 2000, 193, (2), 264-272.
71. Y.Liu, M.Luo, Z.Wei, Q.Xin, P.Ying, C.Li, Can, Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 29, (1), 61-67.
72. T.Ataloglou, C.Fountzoula, K.Bourikas, J.Vakros, A.Lycourghiotis, C.Kordulis, Cobalt oxide/ γ -alumina catalysts prepared by equilibrium deposition filtration: The influence of the initial cobalt concentration on the structure of the oxide phase and the activity for complete benzene oxidation. *Applied Catalysis A: General* 2005, 288, (1–2), 1-9.
73. F.Bertinchamps, C.Gregoire, E.M.Gaigneaux, Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 66, (1–2), 1-9.
74. S.C.Kim, The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. *J Hazard Mater* 2002, 91, (1–3), 285-299.
75. P.O.Larsson, H.Berggren, A.Andersson, O.Augustsson, Supported metal oxides for catalytic combustion of CO and VOCs emissions: preparation of titania overlayers on a macroporous support. *Catalysis Today* 1997, 35, (1–2), 137-144.
76. C.H.Wang, S.S.Lin, C.L.Chen, H.S.Weng, Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 2006, 64, (3), 503-509.
77. G.S.P.Soylu, Z.Özçelik, I.Boz, Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite. *Chemical Engineering Journal* 2010, 162, (1), 380-387.
78. L.A.Palacio, E.R.Silva, R.Catalao, J.M.Silva, D.A.Hoyos, F.R.Ribeiro, M.F.Ribeiro, Performance of supported catalysts based on a new copper vanadate-type precursor for catalytic oxidation of toluene. *J Hazard Mater* 2008, 153, (1-2), 628-34.
79. F.G.E.Nogueira, J.H.Lopez, A.C.Silva, R.M.Lago, J.D.Fabris, L.C.A.Oliveira, Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science* 2011, 51, (3), 385-389.
80. S.Scirè, S.Minico, C.Crisafulli, C.Satriano, A.Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40, (1), 43-49.
81. Y.Xia, H.Dai, H.Jiang, L.Zhang, Three-dimensional ordered mesoporous cobalt oxides: Highly active catalysts for the oxidation of toluene and methanol. *Catalysis Communications* 2010, 11, (15), 1171-1175.
82. E.M.Cordi, P.J.O'Neill, J.L.Falconer, Transient oxidation of volatile organic compounds on aCuO/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997, 14, (1–2), 23-36.
83. S.Scirè, S.Minico, C.Crisafulli, S.Galvagno, Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃. *Catalysis Communications* 2001, 2, (6–7), 229-232.
84. G.Litt, C.Almquist, An investigation of CuO/Fe₂O₃ catalysts for the gas-phase oxidation of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 90, (1–2), 10-17.
85. L.Lamaita, M.A.Peluso, J.E.Sambeth, H.J.Thomas, Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 61, (1–2), 114-119.

86. S.J.A.Figueroa, F.G.Requejo, E.J.Lede, L.Lamaita, L.Peluso, J.E.Sambeth, XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties. *Catalysis Today* 2005, 107–108, (0), 849-855.
87. F.N.Aguero, A.Scian, B.P.Barbero, L.E.Cadús, Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading. *Catalysis Today* 2008, 133–135, (0), 493-501.
88. J.Trawczyński, B.Bielak, W.Miśta, Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts—effect of the carrier. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 55, (4), 277-285.
89. M.Baldi, E.Finocchio, F.Milella, G.Busca, Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 16, (1), 43-51.
90. C.Cellier, V.Ruau, C.Lahousse, P.Grangé, E.M.Gaigneaux, Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature. *Catalysis Today* 2006, 117, (1–3), 350-355.
91. C.Hettige, K.R.R.Mahanama, D.P.Dissanayake, Cyclohexane oxidation and carbon deposition over metal oxide catalysts. *Chemosphere* 2001, 43, (8), 1079-1083.
92. J.G.McCarthy, Y.F.Chang, V.L.Wong, M.E.Johansson, Kinetics of high temperature methane combustion by metal oxide catalysts. *Div. Petrol. Chem* 1997, 42, 158-162.
93. E.Kantzer, D.Döbber, D.Kiebling, G.Wendt, MnOx/CeO₂-ZrO₂ and MnOx/WO₃-TiO₂ catalysts for the total oxidation of methane and chlorinated hydrocarbons *Studies in Surface Science and Catalysis* 2002, 143, 489-497.
94. K.Otsuka, Y.Wang, E.Sunada, I.Yamanaka, Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *J. Catal.* 1998, 175, (2), 152-160.
95. D.Döbber, D.Kiebling, W.Schmitz, G.Wendt, MnOx/ZrO₂ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 52, (2), 135-143.
96. T.García, B. Solsona, S.H.Taylor, Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 66, (1–2), 92-99.
97. B.Puertolas, B. Solsona, S. Agouram, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, S.H.Taylor, T.García, The catalytic performance of mesoporous cerium oxides prepared through a nanocasting route for the total oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 93, (3–4), 395-405.
98. Q.Dai, X.Wang, G.Lu, Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 81, (3–4), 192-202.
99. C.Lucio-Ortiz, J. Rosa, A.Ramirez, J.A.Reyes Heredia, P.Angel, S.Muñoz-Aguirre, L.León-Covián, Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol–gel method and its use in trichloroethylene combustion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2011, 58, (2), 374-384.
100. G.A.El-Shobaky, I. F.Hewaidy, T. El-Nabarawy, Effects of stoichiometric composition and surface characteristics on the catalytic activity of CoO catalyst. *Surface Technology* 1980, 10, (3), 225-233.
101. N.R.E.Radwan, Modification of surface and catalytic properties of Fe₂O₃ due to doping with rare-earth oxides Sm₂O₃ and Y₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 2004, 273, (1–2), 21-33.
102. U.Zavyalova, P.Scholz, B. Ondruschka, Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General* 2007, 323, (0), 226-233.
103. L.Dong, Z. Liu, Y.Hu, B.Xu, Y.Chen, Dispersion and reduction behavior of CuO/ α -Fe₂O₃ systems. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 1998, 94, (19), 3033-3038.
104. S.Minicò, S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 28, (3–4), 245-251.
105. H.Wang, J.L.Ye, Y.Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin, steam reforming of ethanol over co₃O₄/ceO₂ catalysts prepared by different methods. *Catalysis Today* 2007, 129, 305-312.
106. K.Li, H. Wang., Y.Wei, M. Liu, Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation. *Journal of Rare Earths* 2008, 26, (2), 245-249.

107. H.G.El-Shobaky, Y.M. fahmy, Cordierite as catalyst support for nanocrystalline CuO/Fe₂O₃ system. *Materials Research Bulletin* 2006, 41, (9), 1701-1713.
108. L.Huang, X.Zhang, L. Chen, L. Lei, Promotional effect of CeO₂ and Y₂O₃ on CuO/ZrO₂ catalysts for methane combustion. *Journal of Rare Earths* 2012, 30, (2), 123-127.
109. W.M.Shaheen, Effects of thermal treatment and doping with cobalt and manganese oxides on surface and catalytic properties of ferric oxide. *Materials Chemistry and Physics* 2007, 101, (1), 182-190.
110. W.M.Shaheen, A.A.Ali, Thermal solid–solid interaction and physicochemical properties of CuO–Fe₂O₃ system. *International Journal of Inorganic Materials* 2001, 3, (7), 1073-1081.
111. M.R.Morales, B.P.Barbero, L.E.Cadús, Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content. *Fuel* 2008, 87, (7), 1177-1186.
112. H.Cao, X.Li, Y. Chen, M. Gong, J. Wang, Effect of loading content of copper oxides on performance of Mn–Cu mixed oxide catalysts for catalytic combustion of benzene. *Journal of Rare Earths* 2012, 30, (9), 871-877.
113. V.H.Vu, J. Belkouch, A. Ould-Driss, B. Taouk, Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst. *J Hazard Mater* 2009, 169, (1-3), 758-65.
114. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T. Ioannides, Steam reforming of methanol over copper–manganese spinel oxide catalysts. *Catalysis Communications* 2005, 6, (7), 497-501.
115. Z-Y.Tian, P.H.Tchoua Ngamou, V.Vannier, K.Kohse-Höinghaus, N. Bahlawane, Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co–Mn oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 117–118, (0), 125-134.
116. J.I.Gutiérrez-Ortiz, B.De Rivas, R. López-Fonseca, J.R.González-Velasco, Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 65, (3–4), 191-200.
117. W.Xingyi, K.Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 86, (3–4), 166-175.
118. D.Delimaris, T.Ioannides, VOC oxidation over MnO_x–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84, (1–2), 303-312.
119. Y.Wu, Y.Zhang, M. Liu, Z.Ma, Complete catalytic oxidation of o-xylene over Mn–Ce oxides prepared using a redox-precipitation method. *Catalysis Today* 2010, 153, (3–4), 170-175.
120. A.C.Gluhoi, N.Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria. *J. Catal.* 2005, 229, (1), 154-162.
121. P.O.Larsson, A.Andersson, Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol. *Applied Catalysis B-Environmental* 2000, 24, (3-4), 175-192.
122. V.R.Choudhary, G. M.Deshmukh,S.G. Pataskar, Low temperature complete combustion of dilute toluene and methyl ethyl ketone over transition metal-doped ZrO₂ (cubic) catalysts. *Catalysis Communications* 2004, 5, (3), 115-119.
123. D.Klissurski, E.Uzunova, K. Yankova, Alumina-supported zinc-cobalt spinel oxide catalyst for combustion of acetone, toluene and styrene. *Applied Catalysis A: General* 1993, 95, (1), 103-115.
124. G.A.El-Shobaky, N.R. E.Radwan, M.S. El-Shall, A.M. Turkey, H.M.A.Hassan, The role of method of preparation of CuO–NiO system on its physicochemical surface and catalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 311, (1–3), 161-169.
125. X.Tang, Y.Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J.Wang, W. Shen, MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 62, (3–4), 265-273.
126. M.R.Morales,B.P.Barbero, T. Lopez, A.Moreno, L.E.Cadús, Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation. *Fuel* 2009, 88, (11), 2122-2129.
127. A.Biabani-Ravandi, M.Rezaei, Z.Fattah, Study of Fe–Co mixed metal oxide nanoparticles in the catalytic low-temperature CO oxidation. *Process Safety and Environmental Protection*, in Press.

128. D.Qiao, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, Effect of water vapor on the CO and CH₄ catalytic oxidation over CeO₂-MO_x (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide. *Journal of Rare Earths* 2010, 28, (5), 742-746.
129. S.Todorova, H.Kolev, J.P. Holgado, G. Kadinov, C. Bonev, R. Pereñíguez, A. Caballero, Complete n-hexane oxidation over supported Mn–Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 94, (1-2), 46-54.
130. G.Vlaic, R.Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kašpar, M. Graziani, The CeO₂–ZrO₂ system: Redox properties and structural relationships. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, N. Kruse, A. F.; Bastin, J. M., Eds. Elsevier: 1998; Vol. Volume 116, pp 185-195.
131. L.F.Liotta, M.Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. *Catal. Lett.* 2009, 127, (3-4), 270-276.
132. C.J.Heyes, J.G.Irwin, H.A.Johnson, R.L.Moss, catalytic oxidation of organic air pollutants. Part1. Single metal oxide catalysts. *Journal of chemical technology and biotechnology* 1982, 32, (12), 1025-1033.
133. H.Rajesh, U.S.Ozkan, Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde, and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1993, 32, (8), 1622-1630.
134. D.Pope, D.S.Walker, R.L.Moss, Evaluation of platinum-honeycomb catalysts for the destructive oxidation of low concentrations of odorous compounds in air. *Atmospheric Environment (1967)* 1978, 12, (9), 1921-1927.

**CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES ; CATALYSEURS,
TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET TESTS
CATALYTIQUES**

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES ; CATALYSEURS, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET TESTS CATALYTIQUES

II.I. Catalyseur

II.I.1. Synthèse des oxydes simples

La synthèse des oxydes métalliques par voie alginate se fait en plusieurs étapes consécutives, décrites sur la Figure II- 1.

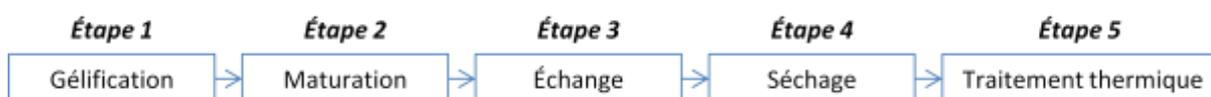


Figure II- 1 : Étapes de préparation des oxydes par voie alginate

La première étape consiste à former des billes d'hydrogel d'alginate par l'ajout goutte à goutte d'une solution d'alginate de sodium (240D) à 2 % massique (ex : 100 ml) dans une solution de cations gélifiants (ex : 200 ml ce qui correspond au double de la solution d'alginate) grâce à une seringue. La concentration totale en cation est fixée à 0,1 M pour maintenir un excès d'ions gélifiants par rapport aux unités carboxylates.

La deuxième étape consiste à laisser l'ensemble sous agitation minimale pendant une durée de maturation d'au moins 3 h (typiquement 3 h ou une nuit).

La troisième étape consiste en un échange eau/éthanol ce qui permet de passer de l'hydrogel à l'alcoogel. Cet échange est nécessaire, car l'évaporation de l'éthanol contenu dans les solides permet d'obtenir des matériaux plus dispersés que les matériaux obtenus après évaporation de l'eau ce qui s'explique par une tension superficielle de l'éthanol inférieure à celle de l'eau. Les billes sont égouttées et rincées et mises dans des bains successifs de concentration croissante en éthanol (10, 30, 50, 70, 90 et 100 % en volume) ; chaque immersion dure une dizaine de minutes. L'échange multiple est nécessaire pour éviter une synérèse de l'eau trop rapide qui conduirait à un effondrement de la structure du gel.

La quatrième étape consiste à éliminer l'alcool par évaporation sous vide à 40 °C ce qui permet d'obtenir un xérogel.

Enfin la cinquième et dernière étape consiste à un traitement thermique des billes ce qui permet d'aboutir à un oxyde métallique.

Deux types de traitements thermiques sont mis en œuvre : (1) *calcination* : l'échantillon à calciner est disposé dans des coupelles placées dans un four à moufle. La calcination se fait sous air à 450 °C pendant 8 h avec une rampe de 3 °C/min. (2) *pyrolyse* : l'échantillon à pyrolyser est déposé sur des plateaux de verre à l'intérieur d'un four tubulaire sous flux d'azote (200 ml/min) pendant 8 h à 450 °C avec une rampe de 3 °C/min.

II.1.2. Synthèse des oxydes mixtes

1. Par cogélification

Les billes d'hydrogel d'alginate sont formées par ajout goutte à goutte d'une solution d'alginate de sodium (240D) à 2 % en masse (ex : 100 ml) dans une solution des deux cations gélifiants (ex :200 ml). La suite de la procédure est identique au cas des oxydes simples décrits ci-dessus.

2. Par échange

La gélification a lieu en présence du premier cation (ex. formation des billes de cuivre). Après maturation, l'hydrogel est placé dans un bain du second cation (ex. une solution de manganèse), dont la concentration est ajustée pour obtenir le rapport voulu entre les deux cations dans les billes et la solution. La suite de la procédure est identique au cas des oxydes simples décrits ci-dessus.

II.1.3. Mise en forme

Le protocole de synthèse utilisé pour préparer des disques est différent en certains points de celui précédemment utilisé. La mise en forme et le mode de séchage sont modifiés. Le nouveau protocole de synthèse des oxydes métalliques se fait en plusieurs étapes consécutives, décrites sur la Figure II- 2.



Figure II- 2 : Nouveau protocole de synthèse d'oxydes métalliques

La première étape consiste à préparer une solution d'alginate à n % massique sous agitation vigoureuse (minimum 1h30), sous température contrôlée (40 °C), à l'aide d'un robot constitué d'un mobile d'agitation elliptique. Après homogénéité de la solution, cette dernière est répartie dans des coupelles et mise au congélateur à -80 °C.

Pendant ce temps une solution de cations de gélification de concentration $(n/2)*0.1$ M est préparée et réfrigérée à -4 °C. Une fois les coupelles sorties du congélateur, après une durée déterminée (minimum 1h30), elles sont plongées dans la solution de cation (Cu^{2+}) pendant 2 h minimum, temps nécessaire à la solution de cation pour diffuser dans les disques.

L'étape suivante consiste au lavage des disques, les disques sont immergés dans de l'eau afin d'éliminer l'excès de cations. Après plusieurs lavages, les disques sont lyophilisés (à -80 °C) dans le but d'extraire l'eau présente dans les disques.

Enfin la dernière étape consiste à un traitement thermique des disques sous air (sous air à 450 °C pendant 8 h avec une rampe de 3 °C/min) pour obtenir les oxydes.

II.II. Techniques de caractérisation

1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de Rayons X sur poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER D8 Advance » utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre en géométrie Bragg-Brentano θ - θ . L'identification des structures cristallines ainsi qu'une estimation des paramètres de mailles et la taille des cristallites sont obtenues à l'aide du module FPM (Full Pattern Matching) inclus dans le logiciel DIFFRACplus BASIC-EVA (Bruker AXS) : la modélisation des diffractogrammes expérimentaux en référence à la base de données ICDD, fournit les différents paramètres optimisés. Dans ce cas, le diamètre des cristallites est relié à l'élargissement des raies par la formule de Scherrer.

2. Volumétrie d'adsorption d'azote (BET)

Les propriétés texturales des matériaux sont déterminées par volumétrie d'adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (-196 °C) sont enregistrées sur un appareil Micromeritics Tristar. Afin d'éliminer les espèces physisorbées à la surface du solide, en particulier les molécules d'eau, avant l'analyse, les échantillons sont dégazés sous vide (à 3.10^{-3} Torr) pendant minimum 6 h à une température de 50 °C pour les échantillons à l'état

xérogel et à 250 °C pour les échantillons à l'état d'oxyde. La détermination de la surface spécifique s'effectue par la méthode S.Brunauer, P.H.Emmett et E.Teller (BET)³.

3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique par transmission permet l'obtention des informations structurales et morphologiques des matériaux par imagerie. Un faisceau d'électrons focalisé par des lentilles électromagnétiques passe au travers de l'échantillon, d'une épaisseur inférieure à 100 nm. Les observations sont réalisées sur un microscope électronique à transmission JEOL 1200 EX. Il est muni d'un canon à électrons à émission thermoïonique. Les échantillons sont préparés par deux techniques différentes. La première prévoit la dispersion des matériaux par ultrason dans de l'éthanol absolu suivi par dépôt d'une goutte sur une grille de microscopie électronique de type Copper-Forwar-carbon 200 mesh. La deuxième se réalise, par inclusion des matériaux dans une résine de type LR WHITE, ensuite coupée par ultra-microtomie à une épaisseur de 50 nm et déposées sur une grille de type Copper-Forwar-carbon 200 mesh. Les clichés sont obtenus à l'aide d'une caméra CCD (QUEMESA- OLYMPUS/SIS 11Mega pixels) avec un grossissement pouvant atteindre 300 000 fois pour une résolution de 5 Å.

4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage électronique a été utilisée pour observer la topologie et la texture des solides. Cette technique est basée sur l'interaction des matériaux avec un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'objet. Les différents rayonnements émis (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) sont utilisés pour former les images. Les clichés sont enregistrés sur un microscope électronique à balayage HITACHI S-4800.

L'échantillon, préalablement broyé, est fixé sur des plots métalliques à l'aide d'adhésif double face carbone ou de colles conductrices. L'échantillon est ensuite métallisé par pulvérisation de platine. Ce procédé permet d'augmenter l'intensité en électrons secondaires et d'éliminer des effets de charges.

5. Dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

La composition des échantillons est déterminée par analyse dispersive en énergie (EDS). Cette analyse est réalisée sur un microscope à balayage électronique FEI-QUANTA 200F sous une pression partielle de 0,30 Torr. Les rayonnements des photons X sont utilisés pour

³ Brunauer, S. E., P. H. Teller, Edward, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938, 60, (2), 309-319

l'identification chimique, qualitative et semi-quantitative des éléments lourds (à partir du sodium). Dans ce cas, les échantillons ne sont pas métallisés.

Il faut noter que l'EDS est une méthode locale (sur environ $1 \mu\text{m}^3$) qui permet d'obtenir un premier résultat dans des délais raisonnables. Elle permet de vérifier surtout l'homogénéité de l'échantillon et donne une estimation de la quantité relative des éléments. De plus, elle est la seule utilisable sur de faibles quantités d'échantillons. Par contre, cette analyse n'est réellement quantitative que sur des échantillons massifs et plans. Lorsque la surface d'analyse est irrégulière, le pourcentage en élément peut être surestimé.

6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide de l'appareil Perkin Elmer STA6000. Elle permet d'évaluer les pertes de masses engendrées par un traitement thermique allant de la température ambiante à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une montée de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute sous flux d'air. Cette analyse permet d'estimer les quantités d'eau et de composés organiques présents dans l'échantillon. La perte de masse est mesurée sur un échantillon d'environ 15 mg.

7. Réduction à température programmée (TPR)

La réduction thermoprogrammée permet de déterminer la réductibilité et la proportion des différentes espèces réductibles présentes dans un solide. La réduction thermoprogrammée a été mise en œuvre avec un appareil MICROMERITICS AUTOCHEM 2910. L'échantillon est placé dans un réacteur en quartz (en forme de U) relié à l'appareil. Les mesures sont réalisées sous un flux de dihydrogène dilué à 25 % dans l'argon avec un débit de $15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'échantillon est tout d'abord balayé par un flux d'air jusqu'à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ puis refroidi jusqu'à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ensuite l'échantillon est balayé par l'hydrogène sur une gamme de températures comprises entre 50 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). La consommation en hydrogène lors de la réduction est quantifiée à l'aide d'un détecteur catharométrique.

8. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les états d'oxydation des éléments de surfaces ont été déterminés par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Le principe consiste à exciter les atomes d'un matériau par un rayonnement électromagnétique et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Les analyses sont réalisées avec un appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron équipé d'une source monochromatique de raie Al K α ($1486,6 \text{ eV}$). La zone analysée à un diamètre de $400 \mu\text{m}$. Pour compenser les effets de charge de surface, les spectres de

photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C1s fixé à 284,8 eV.

9. Analyse élémentaire (AE)

La composition élémentaire des échantillons est déterminée par ICP (Plasma à couplage inductif) par minéralisation par voie humide en milieu acide au Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize.

10. Analyse élémentaire de carbone

Les analyses élémentaires permettent de déterminer le rapport C/N dans les matériaux. Ces analyses ont lieu au service commun de l'Université Montpellier II. L'analyse des espèces chimiques organiques (C, N) s'effectue par une combustion dans le dioxygène. Le carbone et l'hydrogène contenus dans l'échantillon réagissent avec l'oxygène formant du dioxyde de carbone et de l'eau, dont la quantité permet de remonter à la formule brute de l'espèce. Une dizaine de milligrammes des matériaux est utilisée pour cette analyse.

II.III. Tests catalytiques

1. Dispositif expérimental

Les tests catalytiques en phase gazeuse s'effectuent dans un réacteur continu à lit fixe. Le réacteur tubulaire de 6.5 mm de diamètre interne est en acier inoxydable. Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire de T_{ambiante} jusqu'à 500 °C avec une rampe de température donnée (3 °C/min). Un thermocouple placé au niveau du lit catalytique permet de mesurer la température de réaction. La Figure II- 3 représente le montage expérimental où est positionné le réacteur.

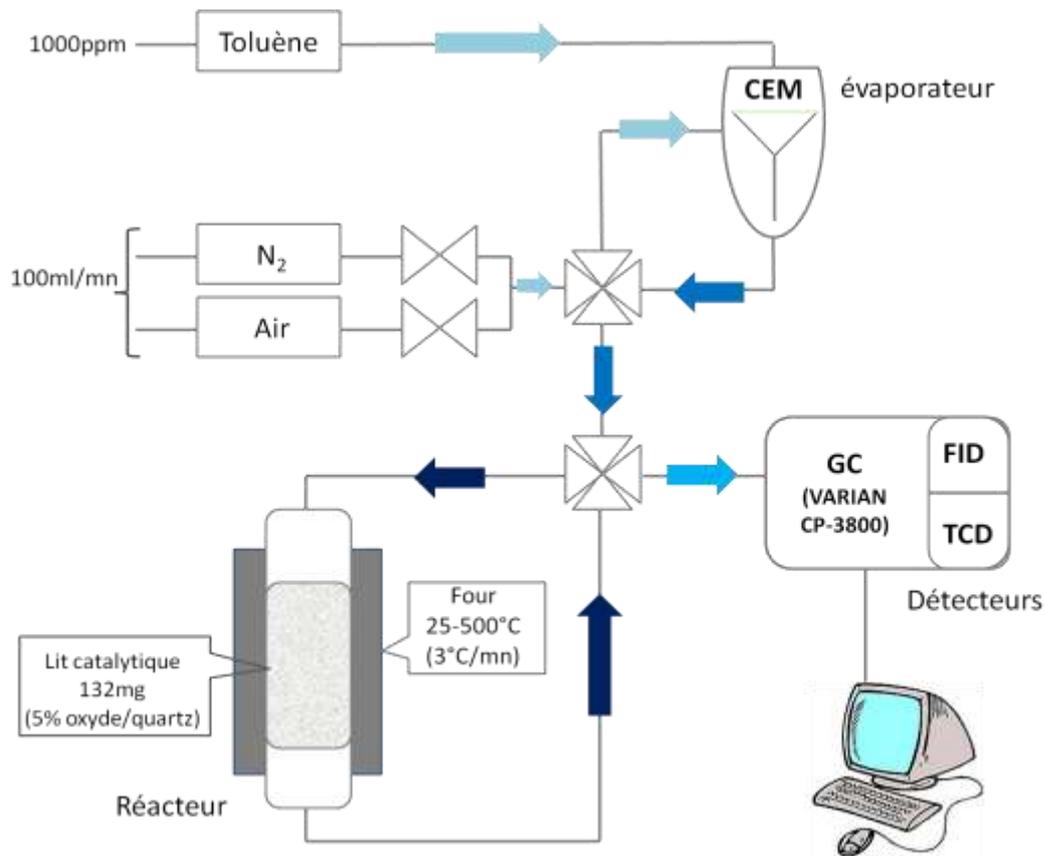


Figure II- 3 : Schéma du montage expérimental intégrant le réacteur continu à lit fixe

2. Chargement du réacteur

Le catalyseur est mis sous forme de particules de granulométrie contrôlée. Pour cela, le catalyseur est broyé puis tamisé, avec un diamètre de tamis compris entre 150-250 μm . Le réacteur est chargé avec 7 mg de catalyseur comprise comme schématisé sur la Figure II- 4. La masse de catalyseur est complétée à 132 mg avec un matériau inerte, du quartz (SiO_2 , Merck, diamètre : 0,2-0,8 μm), afin de garder la même hauteur du lit catalytique (6 mm) pour tous les tests catalytiques et ainsi garder le même volume catalytique et donc le même VVH (vitesse volumique horaire (h^{-1})). La vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme le rapport du débit volumique de toluène sur le volume catalytique lors de la réaction. Le VVH est inversement proportionnel au temps de contact.

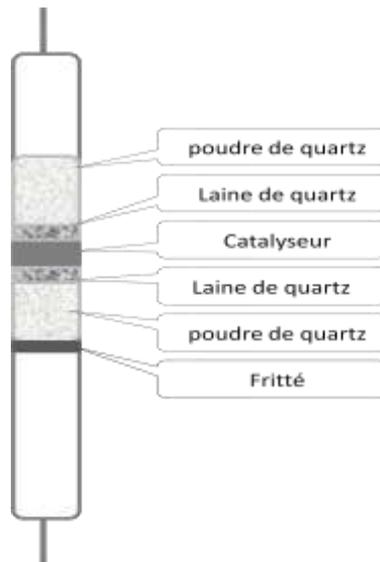


Figure II- 4 : Schéma du chargement du réacteur à lit fixe

Afin d'obtenir un écoulement piston dans le réacteur des règles de construction du lit catalytique ont été respectées⁴. Le lit catalytique a été placé entre deux lits de poudre de quartz, ce qui permet d'une part de centrer le lit catalytique au milieu du réacteur, et d'autre part d'assurer un bon mélange et une bonne montée en température du mélange gazeux entrant dans le réacteur.

3. Procédures du test catalytique

Le toluène est vaporisé à l'aide d'un évaporateur de type CEM (Contrôle de l'Evaporation et du Mélange) dont le principe consiste à diluer un débit liquide par un flux gazeux (air+azote) dans une chambre de mixage, et augmenter la température afin d'évaporer entièrement le liquide.

Le flux de réactifs (100 ml/min) entrant dans le réacteur à lit fixe est composé d'air + azote et de 1000 ppm de toluène gazeux (rapport débit volumique d'O₂ sur débit volumique de toluène de 160) La composition du gaz sortant du réacteur est analysée en ligne par chromatographie en phase gazeuse (GC).

Les conditions opératoires du test ont été choisies après une recherche bibliographique afin d'être comparables avec les données de la littérature et sont définies comme suit :

Pression : 1 atm ;

Intervalle de température : T_{ambiante} à 500 °C ;

Masse du catalyseur : 7 mg ;

Débit total : 100 ml/min ;

⁴ Schweich, D., Génie de la réaction chimique. *Technique & documentation* 2001, Traité de Génie des Procédés.

Concentration en toluène : 1000 ppm ;

Concentration en O₂ : 16 %

4. Outil analytique : la chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des produits de réaction a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le chromatographe est de marque VARIAN, modèle CP3800. Il comprend deux lignes d'analyses, cela dans le but de pouvoir analyser tous les composants gazeux, qu'ils soient de masse molaire élevée ou non. Le schéma des lignes d'analyse est présenté sur la Figure II- 5.

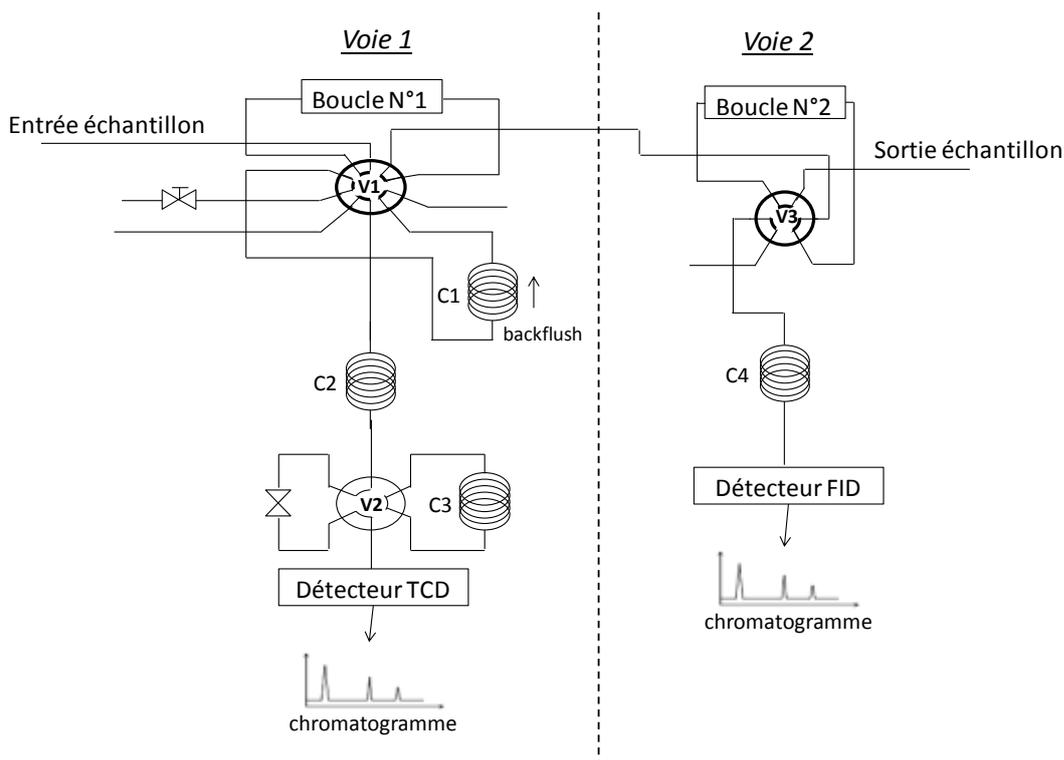


Figure II- 5 : Schéma des lignes d'analyse du chromatographe

Le prélèvement des échantillons à analyser s'effectue en ligne, par l'intermédiaire de deux boucles de remplissage la première de 1 ml de volume (boucle N°1) connecté au TCD et la deuxième de 150 µl de volume (boucle N°2) connecté au FID, placées en série, et permettant ainsi l'injection simultanée de deux échantillons identiques dans les deux voies d'analyse, par l'intermédiaire des vannes d'injection (V1+V3).

La première voie permet d'analyser les composés de type CO₂, CO, H₂ et O₂. Cette ligne est composée de deux colonnes, de 0,5 m de longueur, garnies de polymère poreux (Hayesep Q (C1)- Hayesep T (C2)). Les deux colonnes sont suivies d'un tamis moléculaire (C3), qui est rempli d'un polymère inorganique cristallin (molsieve 13X). L'intérêt de cet enchaînement est d'avoir une meilleure séparation : les colonnes garnies permettent tout d'abord de retenir les

composés les plus lourds, alors que les plus légers (H₂, O₂, N₂) y passent rapidement ; ces derniers sont alors séparés efficacement à l'aide du tamis moléculaire. Un détecteur à conductivité thermique (TCD) permet finalement d'analyser les composés séparés par chromatographie d'adsorption.

La seconde voie est composée d'une colonne capillaire peu polaire de 25 mètres (CP sil 5 CB - 25 m x 0,53 x 5 µm) (C4) reliée à un détecteur à ionisation de flamme (FID). La séparation se fait au contact d'une phase stationnaire constituée 95 % diméthylpolysiloxane. Cette voie permet d'analyser la quantité de toluène présente et de détecter des produits intermédiaires éventuellement obtenus.

Un système de « backflush » a dû être mis en place sur la première colonne garnie, afin d'empêcher que le tamis moléculaire ne soit saturé à cause des molécules lourdes éventuellement présentes dans le gaz, dont l'eau et le toluène. Le « backflush » est apparenté à un système de purge et consiste à injecter de l'azote (qui est le gaz vecteur utilisé dans le chromatographe) à contre-courant dans la colonne, entraînant ainsi les molécules « polluantes » hors de la colonne, cela à l'aide d'une vanne (V2).

5. Exploitation des résultats

Le taux de conversion du toluène est calculé à partir des aires de pic en utilisant la formule suivante :

$$x = 100 * \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right)$$

x : taux de conversion

A_t : aire moyenne du pic de toluène à temps t

A_0 : aire moyenne du pic de toluène à temps t_0

Dans la suite de ce travail, la conversion est donnée en pourcentage de toluène converti. Le bilan matière est calculé par rapport à la quantité de carbone introduite dans le réacteur et la quantité de carbone détectée en sortie par l'analyse GC.

CHAPITRE III :
CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE

CHAPITRE III : Choix du système catalytique

Le choix de la méthode de synthèse adéquate d'un catalyseur est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Dans ce travail, la voie alginate, développée au laboratoire ces dernières années, a été sélectionnée comme voie de synthèse. Cette dernière permet d'aboutir à des oxydes métalliques non supportés, qui selon la méthode de préparation, auront différentes morphologies, structures et compositions de phases. Ceci aura une forte incidence sur l'activité catalytique.

L'objectif du présent chapitre est tout d'abord de décrire l'obtention d'oxydes simples ou mixtes par la voie alginate, les propriétés structurales et texturales des oxydes obtenus ainsi que leurs activités catalytiques lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. L'objectif principal est de sélectionner le système catalytique le plus prometteur.

III.I. Synthèse des matériaux

III.I.1. La voie alginate

Les alginates sont des polysaccharides issus des parois cellulaires des algues brunes représentant jusqu'à 45% de la matière sèche des algues brunes. Ils possèdent de nombreuses propriétés épaississantes, gélifiantes, ou encore émulsifiantes utilisables dans différentes industries. Les alginates sont constitués de polymère d'unités β -D-mannuronates, notées M, conjointes à des unités α -L-gulonates, notées G (Figure III- 1).

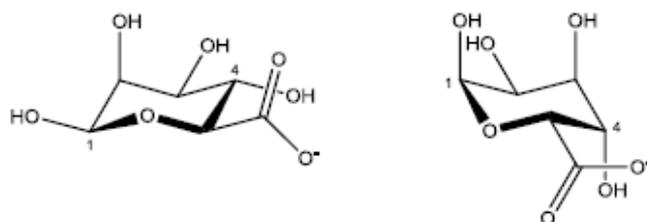


Figure III- 1 : Unités de base des alginates : β -D-mannuronate (gauche) et α -L-gulonate (droite)

La liaison en $1 \rightarrow 4$ de ces deux motifs uronates permet la formation de chaînes linéaires d'alginates. À l'état naturel, le taux d'unités M et G, ainsi que leur distribution le long des chaînes d'alginate dépend de l'espèce, de l'âge et du milieu de vie de l'algue dont le polysaccharide est extrait [1]. La proportion et la distribution de ces deux monomères (la structure de l'alginate) déterminent les propriétés physico-chimiques de l'alginate.

Les alginates gélifient en présence de cations, divalents ou plus et en milieu acide [2]. Il existe deux méthodes de gélification. La première est une diffusion des cations vers la solution de polysaccharide, soit par contact direct soit à travers une membrane de dialyse. Le second procédé consiste à introduire dans la solution de polysaccharide un précurseur de réticulation inerte.

Le mécanisme de gélification des alginates a fait l'objet de nombreuses études. Dans la plupart des applications, pour des raisons de disponibilité et de non-toxicité, les alginates sont plutôt utilisés sous forme de sel de sodium ou de calcium. Par conséquent, les propriétés des gels ont été principalement étudiées à partir de ce dernier. En particulier, il a été montré que selon la source naturelle, la structure du polysaccharide peut varier et induire des conséquences notables sur la rigidité de ses gels. Pour interpréter ce phénomène, un modèle dit « boîte à oeufs » a été proposé dès 1973 [3], pour décrire les interactions locales avec les ions calcium, responsables de la gélification (Figure III- 2). Dès lors, différentes études ont contribué à valider et à approfondir ce modèle. Toutefois, les phénomènes mis en jeu avec les autres cations gélifiants ont été assez peu explorés. En effet, de nombreux auteurs étendent implicitement ou non le cas du calcium à l'ensemble des alcalino-terreux, mais aussi aux ions des métaux de transition.

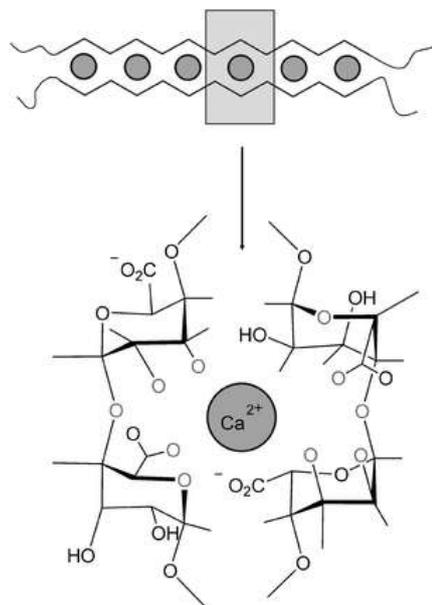


Figure III- 2 : Représentation schématique du modèle « boîte à oeufs »[4]

Dans ce contexte, une étude réalisée au laboratoire (thèse Pierre Agulhon 2012 [5]) s'est intéressée à deux objectifs majeurs : comprendre les mécanismes de gélification des alginates avec les ions divalents des métaux de transition et développer des voies de synthèse pour des matériaux d'intérêts à partir de ces systèmes. Cette étude a systématiquement pris en compte deux questions d'importance quand il s'agit de synthétiser des matériaux d'intérêt : le choix du

polysaccharide est-il déterminant ? La variabilité naturelle (notable ou non) est-elle exploitable ou négligeable ?

D'un point de vue assez fondamental, cette étude a mis en évidence la différence intrinsèque entre les différents cations de gélification. L'utilisation systématique d'un alginate riche en unités guluroniques (le 200S) et d'un autre riche en unités mannuroniques (le 240D) a également permis de pointer le rôle de la structure primaire des polysaccharides.

L'étude comparée des résultats expérimentaux sur les gels homocationiques a révélé des différences notables entre cations réticulant d'une part et entre alginates d'autre part. Ces disparités sont observables à plusieurs échelles : de la structure secondaire des gels (identifiable par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)) au comportement macroscopique responsable des propriétés rhéologiques. S'y sont ajoutées, à une échelle intermédiaire, la mesure de surface spécifique des aérogels et des hydrogels parents, ainsi que leur observation directe en microscopie électronique à balayage [6].

De ces résultats, trois classes de gélifiant peuvent être distinguées en fonction de la force et de la structuration des gels. D'une part, le cuivre, le calcium et les lanthanides (trivalents) forment de « vrais gels » au sens rhéologique qui reposent sur une structuration fibrillaire nanométrique des chaînes de polysaccharide. Quel que soit l'alginate considéré, ce réseau reste fort et très bien défini. Les aérogels correspondants développent alors les plus grandes surfaces spécifiques. À l'opposé se situent les gels acides, au manganèse et a priori au fer qui ne sont en fait que des « pseudo-gels » qui finissent par s'écouler sur une échelle de temps mesurable. Cette propriété traduit des déformations irréversibles du réseau liées à des interactions relativement faibles. À l'échelle secondaire, la morphologie devient plus complexe, formée d'agrégats interconnectés. Enfin, le troisième groupe comprend le zinc et le cobalt dont le comportement global est dirigé par le choix de l'alginate. Alors que le polysaccharide riche en unités G forme une structure fibrillaire rigide, celui riche en M induit des interactions plus faibles et le basculement dans une morphologie plus irrégulière.

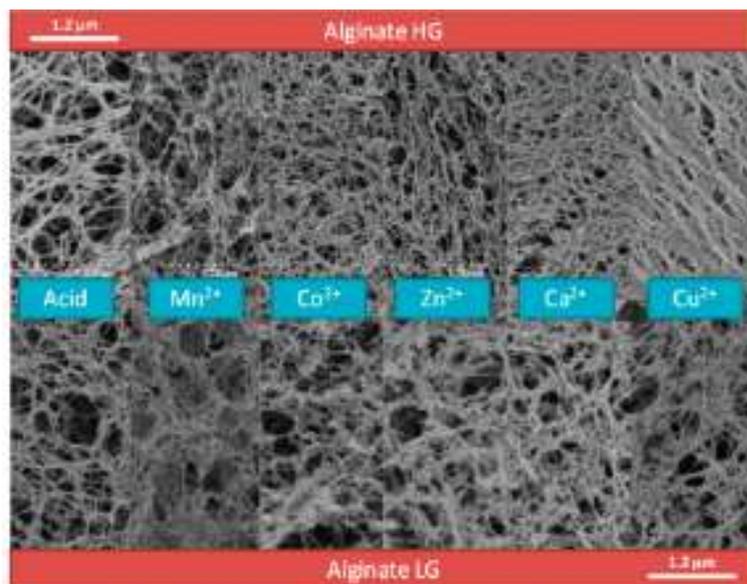


Figure III- 3 : Clichés MEB d'aérogels d'alginate obtenus par différents agents gélifiants : H^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} [6]
 (HG : alginate riche en unités guluronates, LG : alginate pauvre en unités guluronates)

Lorsque les ions divalents des métaux de transition sont mis en compétition dans la synthèse de gels hétérométalliques, leurs affinités relatives suivent la série empirique d'Irving – Williams : $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$. De façon quantitative, le cuivre se démarque par une interaction largement préférentielle qui induit à l'échelle macroscopique un phénomène bien spécifique lors de la complexation par les chaînes du polysaccharide.

Indépendamment de l'alginate, les affinités relatives deviennent un outil de contrôle assez précis de la composition des gels mixtes. Ces procédés sont très prometteurs pour élargir les possibilités de synthèse et obtenir, en particulier, des gels de même composition, mais avec des propriétés structurales différentes.

Dans le but de comprendre la complexation entre alginates et cations divalents, l'ensemble des calculs quantiques DFT [7] ont permis de montrer que la généralisation du modèle « boîte à oeufs » et les résultats obtenus avec le calcium n'est pas forcément légitime.

D'abord, l'analyse des orbitales moléculaires des complexes a prouvé sans ambiguïté une différence intrinsèque de la complexation des métaux de transition par rapport aux alcalino-terreux. Dans le premier cas, il apparaît une interaction covalente conséquente avec les atomes d'oxygène des unités uronates alors que dans le second cas, ce ne sont que des interactions à caractère ionique. La force de ce type de liaison a permis d'établir une corrélation avec les affinités expérimentales, mais ces modèles ne suffisent pas à décrire le groupe du calcium. Toutefois, à une échelle supérieure, il existe des phénomènes qui n'ont pas été pris en compte

dans ces structures et qui masquent les effets purement électrostatiques des complexes isolés. De façon analogue, les calculs théoriques n'ont pas permis de discriminer autant le cuivre que les mesures concrètes d'affinité. Ainsi il est nécessaire d'augmenter la taille des modèles pour rechercher les conséquences de la polymérisation [6, 7].

III.1.2. Préparation d'oxydes divisés

La voie alginate consiste à gélifier le polysaccharide avec un ou plusieurs métaux d'intérêt puis à former l'oxyde par calcination de la matrice.

Il est donc possible d'étudier l'influence de la structure naturelle du polymère et des propriétés des gels sur la morphologie et la structure du matériau final. Divers couples ont été étudiés au laboratoire, leur choix dicté par les applications catalytiques du laboratoire, dans une approche intégrée catalyseur-réaction-réacteur. Cette stratégie a été étendue avec succès à la synthèse d'oxydes mixtes basiques (en collaboration avec les Drs Tichit et Tanchoux) alcalino-terreux-lanthanides utilisés pour la conversion du glycérol [8, 9].

Expérimentalement, les gels d'alginate (hydrogel) sont formés par mise en contact d'une solution aqueuse du polysaccharide avec une solution aqueuse d'agent gélifiant. Les échantillons se présentent sous forme de billes millimétriques, héritées des gouttes versées à la seringue. La couleur et la taille des billes dépendent de l'alginate et du cation considéré.

L'évolution de l'hydrogel au xérogel se caractérise par une réduction de taille des billes. Ce phénomène peut s'expliquer par une contraction progressive du réseau à mesure que l'eau est remplacée dans un premier temps par un autre solvant (ce qui permet d'obtenir un alcoogel) pour lequel le polysaccharide a moins d'affinité (éthanol) puis finalement par évaporation sous vide à 40°C (xérogel). La Figure III- 4 présente ce suivi lors de l'utilisation de cuivre comme agent gélifiant.

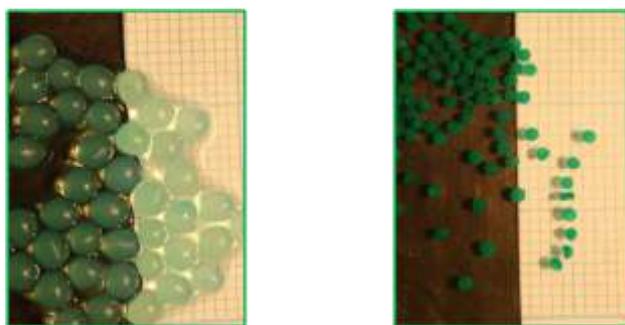


Figure III- 4 : Alcoogel (gauche) et xérogel (droite) d'alginate de cuivre.

La dégradation de la matrice organique par traitement thermique permet d'obtenir l'oxyde nanostructuré des ions de gélification.

III.I.3. Mesure de l'activité catalytique

Les mesures d'activité catalytique ont été réalisées dans un réacteur continu à lit fixe (diamètre interne 6,5 mm) sous pression atmosphérique. Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire qui fournit un chauffage uniforme du lit de catalyseur dans l'intervalle de 50-500 °C. Le catalyseur (7 mg d'oxyde mélangé au quartz) est disposé entre deux couches de quartz isolées par de la laine de quartz. Le gaz d'alimentation est constitué d'un mélange contenant des vapeurs de toluène, l'air et l'azote comme gaz diluant. Une concentration de 1000 ppm de toluène et un débit total de gaz de 100 ml/min sont utilisés pour les tests catalytiques. (Pour plus de détails se référer au chapitre II : matériels et méthodes). La température de réaction a été mesurée par un thermocouple situé au niveau du lit de catalyseur. La température de réaction a été mesurée par un thermocouple situé au niveau du lit de catalyseur.

Dans le présent travail, les résultats de synthèse, de caractérisation et d'activité catalytique des catalyseurs seront discutés ensemble.

III.II. Les oxydes simples

III.II.1. Synthèse et caractérisation

Comme décrit précédemment les alginates peuvent gélifier avec tous les cations divalents ou trivalents. Le choix du cation est donc ici dicté par une analyse de la bibliographie. En effet, l'étude bibliographique (Chapitre I) a montré que, dans la réaction d'oxydation totale des COV, certains systèmes d'oxydes métalliques peuvent présenter une activité comparable à celle des métaux nobles [10, 11].

Parmi les oxydes simples les plus actifs en oxydations catalytiques des COV, l'oxyde de cuivre [12-14], manganèse [15, 16], cérium [17-20], cobalt [21-23] et de fer [22, 24-27] sont les plus largement utilisés. Dans le but de comparer leurs activités catalytiques, ces différents oxydes ont été synthétisés par la voie alginate et évalués lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. Le Tableau III-1 présente les images des différentes billes d'alginate à l'état d'alcoogel correspondantes aux oxydes simples synthétisés.

Tableau III-1 : Alcoogels d'alginate avec différents cations métalliques comme agents gélifiants

métal	Cu	Co	Ce	Mn
Photos des billes à l'état d'alcoogel				

Les échantillons se présentent sous forme de billes millimétriques, héritées des gouttes versées à la seringue. La couleur des billes des alcoogels diffère d'un échantillon à un autre en fonction du cation métallique utilisé. Les billes de cuivre sont de couleur bleue/vert caractéristique du cuivre avec un degré d'oxydation II, les billes de cobalt quant à elles sont de couleur rose attribuée au cobalt +II (hexacoordiné).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) évalue les pertes de masse des solides engendrées par un traitement thermique sous flux d'air (5 °C/min sous air) et permet ainsi de déterminer la température de calcination suffisante pour éliminer la matrice organique. Ceci met également en évidence l'influence du cation métallique sur la dégradation de la matrice organique (polysaccharide). La Figure III- 5 représente les résultats d'ATG des échantillons à l'état xérogel.

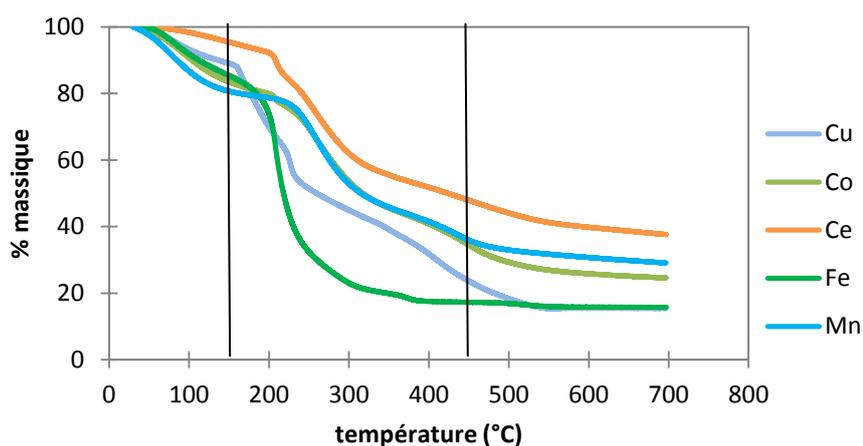


Figure III- 5 : Thermogrammes des xérogels d'alginate des différents cations

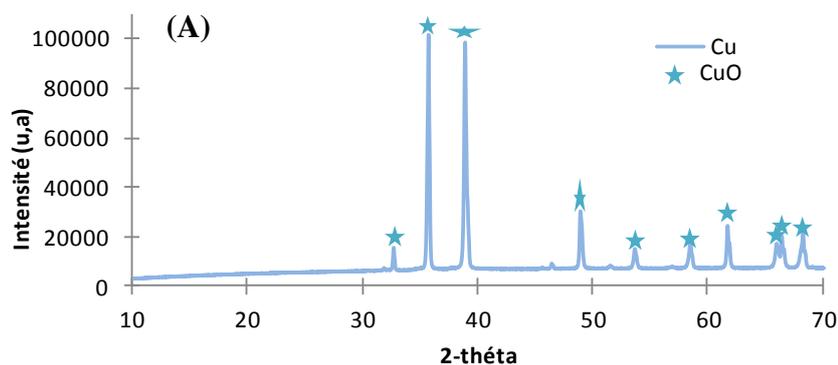
L'allure des différents thermogrammes présentés est assez similaire. Deux étapes sont clairement visibles. La première étape ($T < 160$ °C) qui correspond à l'évaporation d'eau et/ou d'éthanol adsorbé dans les billes et la deuxième ($160 < T < 450$ °C) à la dégradation de la matrice alginate.

La masse résiduelle correspond finalement à l'oxyde métallique [28]. Au-delà de 450 °C il n'y a plus de perte de masse significative observée.

Le rendement en poids d'oxyde est calculé à partir de la masse résiduelle en solide et dépend de la nature du cation. Il est de l'ordre de 18 % pour l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre, de 25 % pour l'oxyde de cobalt et l'oxyde de manganèse et de 40 % pour l'oxyde de cérium. Ces résultats sont en accord avec les résultats attendus par rapport à la capacité gélifiante des alginates (deux carboxylates par cation divalent et trois carboxylates par cations trivalents).

Après synthèse et calcination (à 450 °C) de chaque solide une analyse élémentaire du carbone a été effectuée afin d'évaluer le pourcentage de carbone présent dans les solides résiduels. Les résultats obtenus pour chaque solide (quel que soit le métal) montrent une teneur en carbone inférieure à la limite de détection de l'appareil d'analyse (de l'ordre de 0,6 %). Ces résultats permettent d'affirmer que la température de calcination utilisée (450 °C) est largement suffisante pour obtenir un oxyde et éliminer les restes de la matrice organique [28]. Après cette étape de calcination (sous air à 450 °C pendant 8 h) les échantillons ont gardé la forme de la bille.

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre permet l'identification des phases cristallines obtenues. La Figure III- 6 représente les diffractogrammes DRX des différents oxydes simples. Par souci de clarté, chaque solide a été représenté séparément avec une attribution des phases correspondante à chaque raie. Les différentes phases cristallines présentes identifiées à l'aide du logiciel EVA ainsi que la taille des cristallites calculée par le même logiciel sont résumées dans le Tableau III-2.



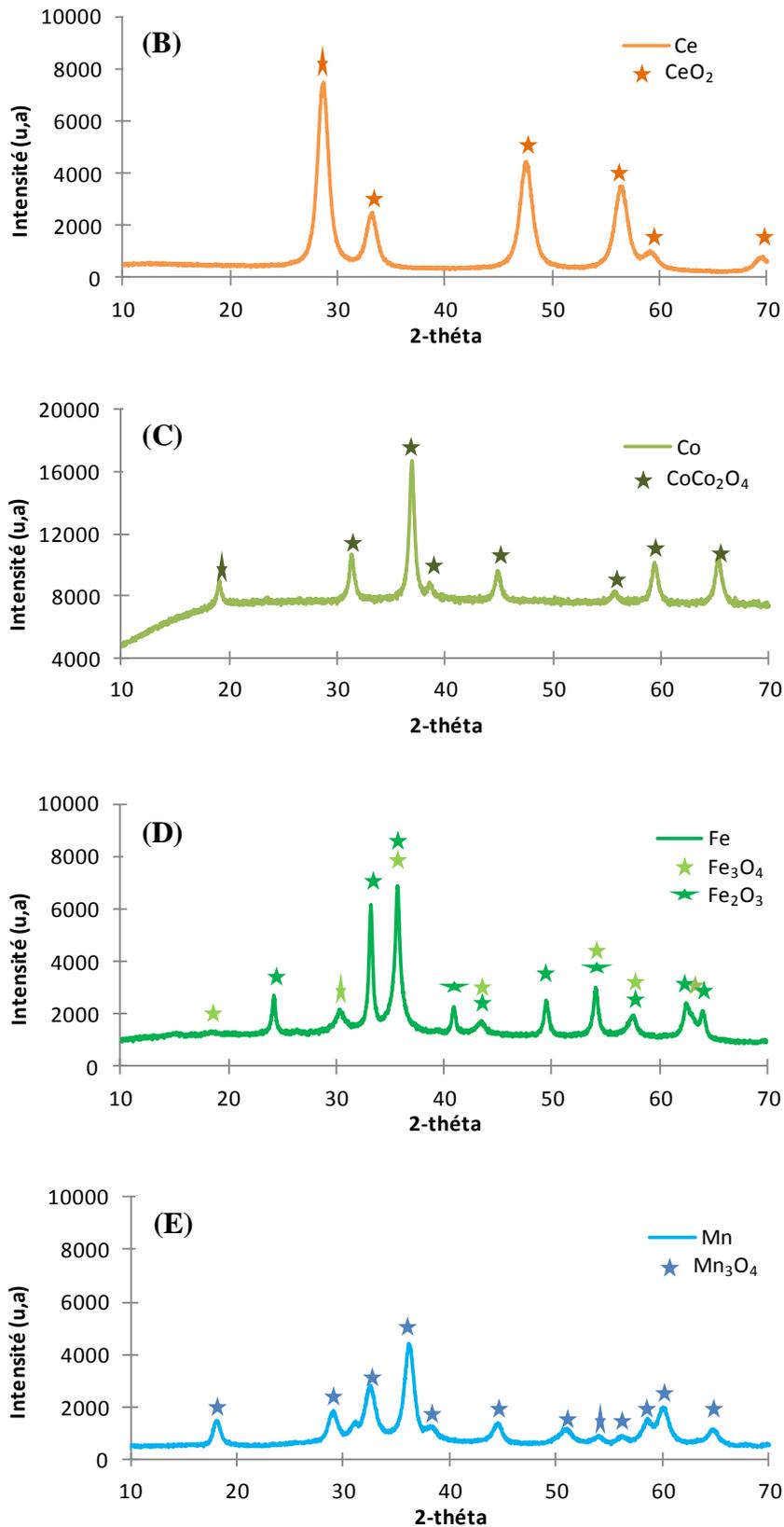


Figure III- 6 : Diffractogrammes des rayons X des oxydes simples obtenues par la calcination des xerogels d'alginate de :
 (A) Cu, (B) Ce, (C) Co, (D) Fe, (E) Ce

Dans le cas de l'oxyde de fer (Figure III- 6 (D)), il y a mélange de deux phases, 63% d'Hématite-Fe₂O₃ [29] et 37% de Magnétite-Fe₃O₄ [30].

Dans les autres cas une seule phase a été identifiée, la Ténorite-CuO [31] pour le cuivre (Figure III- 6 (A)), Cerianite-CeO₂ [32] pour le cérium (Figure III- 6 (B)), Co₃O₄ [33] pour le cobalt (Figure III- 6 (C)) et enfin la phase Hausmannite-Mn₃O₄ [34] dans le cas du manganèse (Figure III- 6 (E)).

Pour simplifier la nomenclature dans la suite du manuscrit, les solides synthétisés seront appelés par le nom du métal constitutif. Le Tableau III-2 regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques des solides synthétisés et leur nomenclature.

Tableau III-2 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes simples obtenus par la calcination des xérogels d'alginate de différents cations métalliques.

Métal précurseur/Nomenclature	Cu	Co	Ce	Fe	Mn
Phase cristalline	CuO (Ténorite)	CoCo ₂ O ₄	CeO ₂ (Cerianite)	63 % Fe ₂ O ₃ (Hématite) 37 % Fe ₃ O ₄ (Magnétite)	Mn ₃ O ₄ (Hausmannite)
Taille des cristallites (nm)	60	15	8	19 8	8
Surface spécifique (m ² /g)	4	32	49	71	78

La plus petite taille des cristallites est observée pour l'oxyde de manganèse constitué de la phase Mn₃O₄ (Hausmannite), et l'oxyde de cérium CeO₂. Il est possible de classer les différents oxydes par ordre croissant de taille des cristallites comme suit : Mn₃O₄ (Hausmannite) < CeO₂(Cerianite) < Fe₃O₄ (Magnétite) < CoCo₂O₄ < Fe₂O₃ (hématite) < CuO (Ténorite).

Les surfaces spécifiques (S_{BET} (m²/g)) des solides synthétisés, en fonction du cation suivent l'ordre : Cu < Co < Ce < Fe < Mn, quasi inversement proportionnel à la taille des cristallites. L'oxyde de manganèse de surface spécifique la plus élevée (78 m²/g) est constitué de cristallites de la plus petite taille (8 nm) alors que l'oxyde de cuivre, constitué de cristallites de grandes tailles (60 nm), a la surface spécifique la plus faible (4 m²/g).

Il est important de noter que les mesures d'adsorption d'azote ont été effectuées sur les solides issus des billes séchées sous vide puis calcinées à 450 °C à l'exception de l'oxyde de Fe qui a été séché par CO₂ supercritique avant d'être calciné à la même température que les autres. Il faut noter également que dans certain cas les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par voie alginate sont supérieures à celles des catalyseurs donnés dans la littérature. Par exemple, l'oxyde de fer présente une surface spécifique de l'ordre de 70 m²/g largement supérieure aux oxydes de fer préparés par décomposition thermique (30-50 m²/g) [25] ou par le procédé de Flamme aérosol (37 m²/g) [13].

L'analyse par réduction à température programmée (TPR) permet de déterminer la température de réduction de l'échantillon et d'obtenir des informations sur la réductibilité des espèces présentes. Les analyses TPR effectuées sur les oxydes simples sont représentées sur la Figure III-7. Les résultats présentés ont été normalisé par rapport à la masse de solide utilisé pour l'analyse.

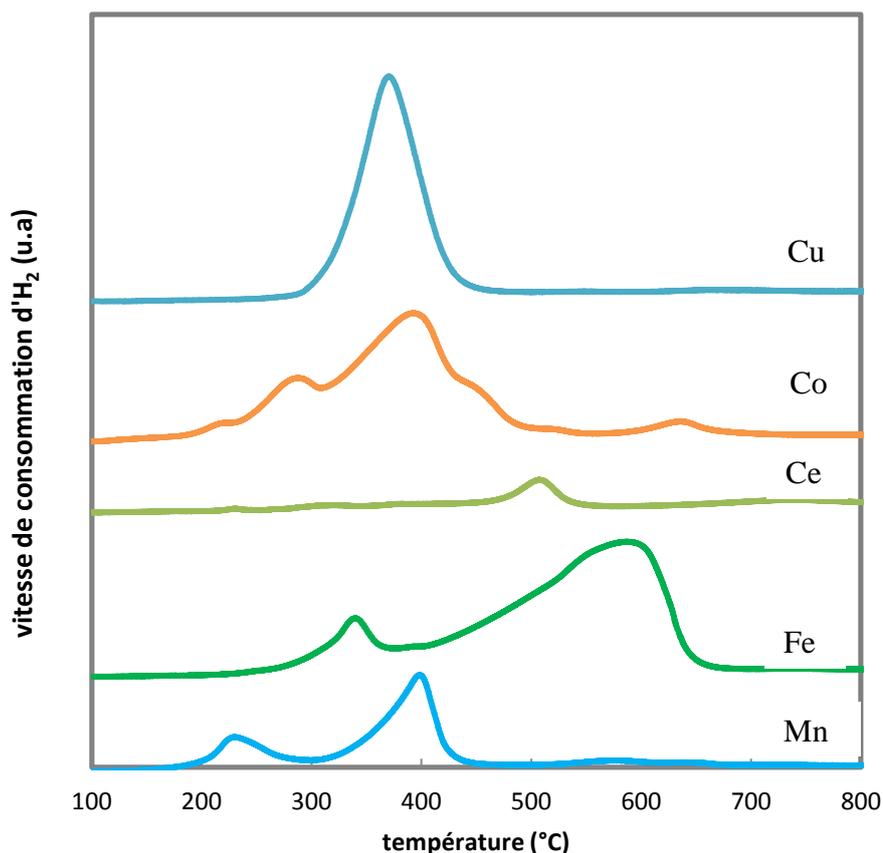


Figure III- 7 : Profils TPR des oxydes simples obtenus par calcination des xérogels d'alginate des différents cations métalliques

Dans ce travail, une analyse comparative et qualitative de différents oxydes du point de vue de leur température de réduction a été entreprise.

Dans le cas de l'oxyde de cuivre, un seul pic de réduction est observé à 370 °C attribué au changement d'état d'oxydation du cuivre qui passe de CuO à Cu métallique en accord avec les observations de Kim et al. [35]. La réduction de l'oxyde de cobalt se fait en deux étapes [36]. Le profil de TPR pour Co₃O₄ montre deux pics de réduction principaux vers 290 et 400 °C, attribuées respectivement à la réduction de Co₃O₄ en CoO suivie de la réduction de CoO en cobalt métallique [37].

Le profil de réduction de l'oxyde de cérium est caractérisé par deux pics à 500 et 740 °C, correspondant à la réduction de l'oxyde de cérium de surface, et à la réduction de l'oxyde de cérium du réseau, respectivement [37, 38]

Pour l'oxyde de fer, il est possible d'observer deux pics de réduction avec un maximum à environ 340 °C et un autre à 585 °C. Le premier pic peut être attribué à la réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ et le deuxième pic, à la transformation ultérieure de Fe₃O₄ en FeO [26, 39].

Les analyses DRX ont montré que l'oxyde de fer est constitué de deux phases cristallines (Fe₂O₃ + Fe₃O₄) ce qui peut expliquer la grandeur du deuxième pic de réduction attribuée à la réduction de Fe₃O₄ issue de la réduction de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄ initial en FeO.

Enfin, pour l'oxyde de manganèse, deux zones de réduction sont observées centrées à 230 °C, et à 420 °C. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Kim et al. [15]. Mn₃O₄ a une structure de spinelle normale avec des ions Mn²⁺ dans les sites tétraédriques et les ions Mn³⁺ dans des sites octaédriques distordus. La non-stœchiométrie de Mn₃O₄ entraîne un défaut en oxygène sur le Mn tétraédrique. Ainsi il existe trois sortes de liaisons : Mn³⁺--O tétraédrique, Mn³⁺--O octaédrique courte et Mn³⁺--O octaédrique longue disponibles dans Mn₃O₄ non stœchiométrique. En outre, les auteurs ont déduit que les degrés de réductibilité de Mn³⁺--O à MnO croissent comme suit : Mn³⁺--O tétraédrique < Mn³⁺--O octaédrique longue ~ Mn³⁺--O octaédrique courte ou Mn³⁺--O octaédrique longue < Mn³⁺--O tétraédrique ~ Mn³⁺--O octaédrique courte. La première bande de réduction est attribuée à la réduction de Mn³⁺--O tétraédrique ou de Mn³⁺--O octaédrique longue et la deuxième bande de réduction à la coréduction de Mn³⁺--O octaédrique courte et de Mn³⁺--O octaédrique longue ou de Mn³⁺--O tétraédrique et de Mn³⁺--O octaédrique courte. De plus, MnO ne se réduit pas en Mn métallique avant 1000 °C pour des raisons thermodynamiques (ΔG° de la réaction $\text{MnO (s)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{Mn (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$ est d'environ 117 kJ/mol à 1000 °C) [40].

Les oxydes simples, synthétisés avec succès par voie alginate, seront par la suite testés en réaction d'oxydation totale du toluène afin d'établir un ordre d'activité et d'identifier le plus actif.

III.II.2. Activité catalytique des oxydes simples

Les différents oxydes métalliques préparés par la voie alginate ont été engagés dans la réaction d'oxydation totale du toluène en phase gaz. La Figure III- 8 représente la conversion du toluène en fonction de la température obtenue pour les différents oxydes simples tels que l'oxyde de cuivre, de manganèse, de cobalt, de cérium et de fer. Pour tous les catalyseurs, le CO₂ est le seul produit de réaction et aucun autre produit carboné n'a été observé.

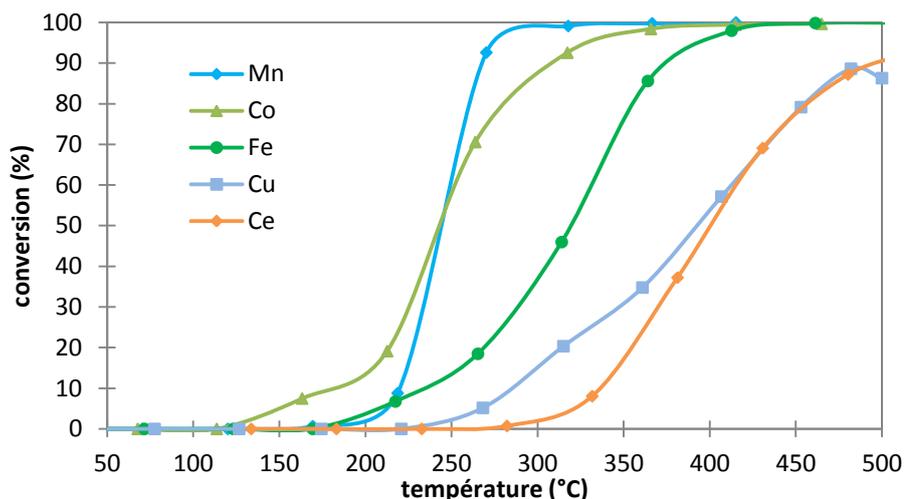


Figure III- 8 : Conversion du toluène en fonction de la température pour différents oxydes simples (masse de catalyseur = 7 mg)

D'après la Figure III- 8, il est clair que les oxydes métalliques préparés par voie alginate sont actifs lors de l'oxydation totale du toluène. Dans la gamme de température couverte, il est possible d'atteindre une conversion de 100 % avec l'oxyde de manganèse, de cobalt et de fer. L'ordre d'activité des oxydes simples, de l'oxyde le plus actif au moins actif est Mn>Co>Fe>Cu>Ce.

En accord avec le classement des solides en termes de dispersion déterminé par la mesure des surfaces spécifiques (Mn>Fe>Ce>Co>Cu) et de tailles des cristallites déterminées par DRX (Mn<Ce<Fe<Co<Cu), l'oxyde de manganèse est le plus actif ; il permet une conversion complète du toluène à une température de 310 °C.

III.II.3. Discussion et conclusion

Afin d'expliquer la spécificité de chaque oxyde métallique au cours de l'oxydation totale du toluène, il est possible de corrélérer l'activité catalytique de ces solides avec leurs propriétés acido-

basiques ou redox obtenues à partir de la bibliographie [22]. Ces paramètres sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Propriétés acide-base et redox des oxydes métalliques (données bibliographiques)

Catalyseur	Point isoélectrique (PZC) (réf.[22])	Turn Over Frequency (TOF)* (réf.[41])		
		acide	basique	redox
Fe ₂ O ₃	6.5-6.9	0.7	0	1.2
CoOx	~7.5	0	26	51
CeO ₂	6.5-7.0	0	0	0.14
MnOx	3.9-4.5	0	8	31
CuOx	~9	0	0	5.7

*TOF : Nombre de moles de méthanol converti par unité de temps et par mole de catalyseur utilisé

L'acidité ou la basicité d'un oxyde métallique est reliée au point isoélectrique ou point de charge nulle PZC (Point of Zero Charge), défini comme étant le pH à la surface du solide présentant un potentiel électrique neutre. Ainsi le Tableau III-3 montre le point isoélectrique pour les différents oxydes métalliques étudiés dans le présent travail. L'acidité selon le PZC varie comme suit: CuO > Co₃O₄ > Fe₂O₃ ~ CeO₂ > MnOx. Il est donc évident qu'il n'y a pas de relation directe entre l'activité catalytique et la basicité / acidité des oxydes.

Badlani et Wachs [41] ont étudié l'oxydation du méthanol comme réaction modèle pour déterminer les caractéristiques d'un large éventail d'oxydes. En fonction des produits de réaction obtenus, une relation avec des propriétés des oxydes métalliques a été établie ; propriétés acides pour l'éther diméthylque comme produit de réaction, propriétés basiques pour le CO₂ et enfin propriétés redox pour le formaldéhyde et le formiate de méthyle. Les différentes données sont aussi résumées dans le Tableau III-3. Là encore, aucune corrélation entre les propriétés acide-base / redox et l'activité catalytique dans l'oxydation du toluène ne peut être proposée. Garcia et al. [22] ont abouti aux mêmes conclusions, il n'y a pas de corrélation entre les propriétés acide-base / redox et l'activité catalytique des oxydes métalliques lors de l'oxydation du naphthalène alors que ces propriétés sont clairement corrélées avec l'activité des oxydes métalliques lors de l'oxydation du propane.

Cependant, même si aucune corrélation directe entre les propriétés redox des oxydes métalliques avec l'activité catalytique n'a pu être établie, les oxydes les plus actifs présentent des caractéristiques redox assez intéressantes (Tableau III-3). Il est possible de relier l'ordre

d'activité à la réductibilité des oxydes [42]. La réductibilité des catalyseurs à base d'oxydes métalliques est connue pour être l'un des paramètres qui déterminent leur rendement catalytique pour l'oxydation des COV [43], [44] et [45]. Dans le présent travail, l'ordre de réduction $Ce < Cu < Fe < Co < Mn$ (ordre établi par rapport à la température du premier pic de réduction) est similaire à celui des activités des oxydes simples.

En conclusion, l'ordre d'activité des oxydes simples, obtenus par la voie alginate, de l'oxyde le plus actif au moins actif est $Mn > Co > Fe > Cu > Ce$. L'oxyde de manganèse qui présente la meilleure activité catalytique est celui qui développe la plus grande surface spécifique et les cristallites les plus petits et dont la température du premier pic de réduction est la plus faible. Ceci laisse présager l'influence du changement d'état d'oxydation des métaux sur l'activité catalytique. Cette hypothèse sera mieux développer dans le Chapitre V.

Le Tableau III-4 permet de comparer les performances catalytiques des oxydes simples, préparés par la voie alginate, avec quelques oxydes métalliques préparés par différentes voies de synthèse (données bibliographiques), lors de l'oxydation du toluène en phase gaz. La voie de synthèse des solides, les caractérisations (si indiqué), les conditions des tests catalytiques et les températures à 50 % et 100 % de conversion y sont données.

Tableau III-4 : Activité des oxydes simples issus de la littérature utilisée pour l'oxydation de toluène en phase gaz

Référence	Oxydes	Voie de synthèse	Conditions opératoires des tests catalytiques						Caractérisations		T50 (°C)	T90 (°C)
			M _{cat} (mg)	[toluène] (ppm)	[O ₂] (% vol)	D (ml/min)	VVH (h ⁻¹)	GHSV (mol/h.g cat)	S _{BET} (m ² /g)	Phase DRX (C.S :nm)		
Delimaris et al.[46]	Cu	Combustion de l'urée	60	600	21 (air)	50	50000		2.5	CuO (22)	270	300
	Ce								4.8	CeO ₂ (82)	265	350
Delimaris et al.[47]	Mn	Combustion de l'urée	60	600	21 (air)	50	50000		10.3	Mn ₂ O ₃ (28)	250	260
Kim et al. [15]	Mn	-	400	1000	21 (air)	100			18	Mn ₃ O ₄	245	270
									7	Mn ₂ O ₃	280	295
									3	MnO ₂	340	375
Scirè et al. [20]	Ce	précipitation	100	7000	10			7.6 10 ⁻³	45	CeO ₂	585	/
Minico et al. [26]	Fe	précipitation		7000	10			7.6 10 ⁻³	230	Fe ₂ O ₃	340	380
Li et al. [48]	Mn	micoemulsion	100	3500	9	60				Mn ₂ O ₃	-	280
Présent travail	Cu	Voie alginate	7	1000	16	100	30000	0.038	4	CuO (60)	390	510
	Co								32	CoCo ₂ O ₄ (15)	240	310
	Ce								49	CeO ₂ (8)	400	500
	Fe								71	Fe ₂ O ₃ .Fe ₃ O ₄ (19-8)	320	375
	Mn								78	Mn ₃ O ₄ (8)	240	270

Il est toujours difficile de comparer les résultats du fait de la disparité des conditions expérimentales, mais on peut remarquer que pour certains oxydes, les T50 et T90 de la littérature sont très semblables à ceux du présent travail alors que la masse de catalyseur utilisée dans le travail présenté dans ce mémoire n'est que de 7 mg.

III.III. Les couples d'oxydes / oxydes mixtes

Dans le but d'améliorer les performances catalytiques d'un solide, il est possible d'associer deux métaux afin d'obtenir un solide plus actif à une température plus faible. De plus, il a été constaté que les systèmes constitués d'oxydes mixtes utilisés dans de nombreuses réactions catalytiques pourraient être plus actifs que la somme des composants séparés [46, 49, 50]. Par exemple, l'association de l'oxyde de cérium avec l'oxyde de zirconium ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) permet d'améliorer les propriétés redox, la résistance à l'empoisonnement ainsi que l'activité catalytique à basse température lors de l'oxydation de molécule modèle de COV (le 1,2-dichloroéthane et le trichloréthylène) [51]. Par ailleurs, la coexistence de deux oxydes permet d'obtenir une activité catalytique supérieure aux oxydes simples correspondants, comme l'ont montré El-Shobaky et al. [12] avec les oxydes CuO-NiO lors de l'oxydation du CO, grâce à un effet de synergie existant entre les deux phases (une augmentation effective de la concentration des sites actifs).

La partie suivante présentera la synthèse par voie alginate des oxydes mixtes et l'évolution de leurs activités lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. Parmi les couples d'oxydes métalliques les plus utilisés dans les réactions d'oxydations catalytiques, les couples Ce-Mn [52-56], Cu-Mn [49, 57], Co-Mn [58-60] et Fe-Co [61, 62] ont été sélectionnés pour cette étude.

III.III.1. Synthèses et caractérisations

Différents gels d'alginate hétérométalliques ont été préparés par cogélification dans un bain contenant les deux types de cations dans des rapports spécifiques. Les différents solides obtenus après calcination seront comparés entre eux et aussi aux oxydes simples des métaux correspondants.

1. Les oxydes Cu-Mn

Trois solides différents ont été synthétisés à partir de bains de gélification différents en termes de rapport manganèse-cuivre ($Mn/(Mn+Cu)=50, 75$ et 90%). Une fois les billes formées, elles suivent les mêmes étapes de synthèses que précédemment, à savoir échange eau/éthanol, séchage sous vide et pour finir calcination (à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant 8h) qui permettent d'obtenir les

oxydes métalliques. La composition des différents solides obtenus a été déterminée dans un premier lieu par analyse EDS qui permet d'avoir une première estimation de la quantité de métal dans le solide mais aussi de vérifier l'homogénéité de la composition au sein de l'échantillon. Afin de déterminer la quantité de chaque métal dans les oxydes avec plus de précision, une analyse élémentaire de composition (A.E.) a été effectuée. La Figure III- 9 représente la composition finale (%Mn/(Mn+Cu)) des solides préparés en fonction de la composition du bain de gélification (%Mn/(Mn+Cu)). Les symboles pleins correspondent au rapport final (%Mn/(Mn+Cu)) donné par A.E et les symboles vides au rapport final (%Mn/(Mn+Cu)) donné par EDS. Un modèle d'affinité a été établi et figure également sur la Figure III- 9.

La composition des oxydes est très différente de celle des bains de gélification, par exemple un solide, dont le bain de gélification a une composition de 50 % en Mn, en contient finalement seulement 6,4 %. Ceci peut être expliqué par la différence d'affinité du cuivre et du manganèse pour l'alginate.

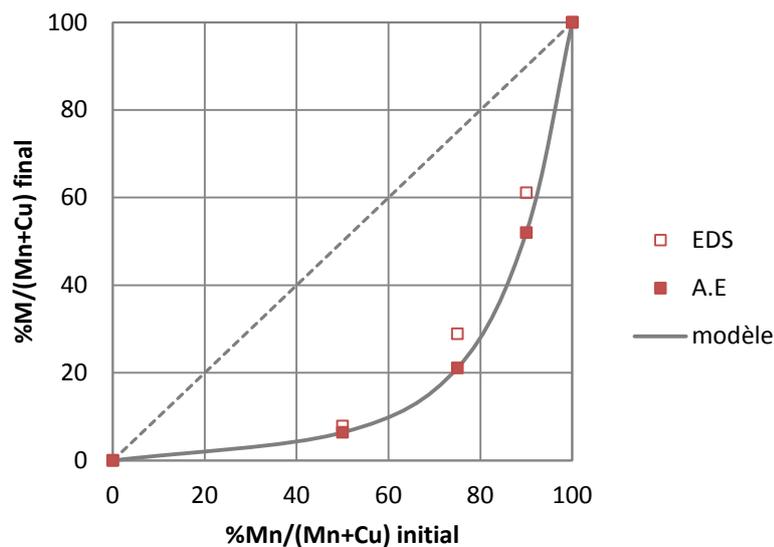


Figure III- 9 : Composition des oxydes Cu-Mn (% Mn/(Mn+Cu) final) en fonction de la composition du bain de gélification de l'alginate Cu-Mn (% Mn/(Mn+Cu) initial)

Les différents points correspondants aux différents solides sont bien loin de la première bissectrice ce qui se traduit, pour une composition de bain de gélification chargée en manganèse et en cuivre, par une charge enrichie en cuivre pour l'oxyde obtenu. Le modèle d'affinité permet d'obtenir une affinité relative du cuivre pour l'alginate 12 fois supérieure à celle du manganèse (modèle calculé par extrapolation des données d'affinités relatives des couples Mn-Co, Ni-Co et Co-Cu - travaux de thèse de Pierre Agulhon [5]).

Les propriétés texturales des échantillons synthétisés ont été caractérisées par physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide 77 K. Les isothermes d'adsorption-désorption des oxydes Cu-Mn sont représentées sur la Figure III- 10.

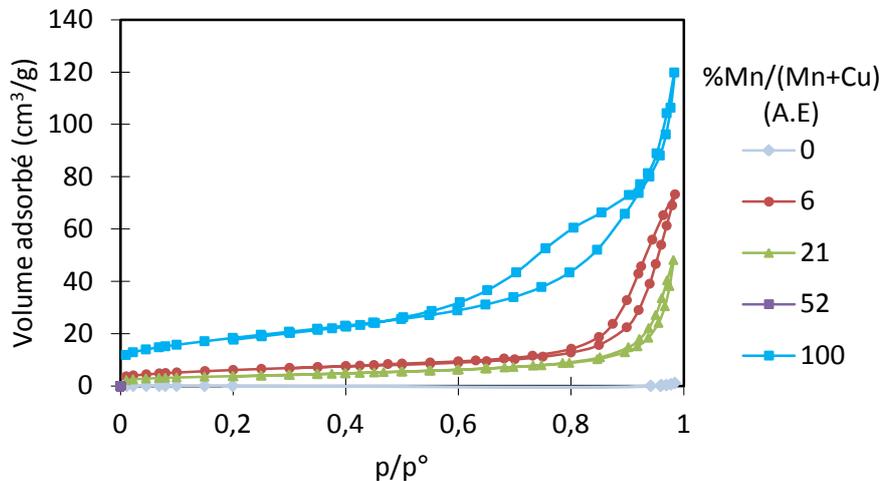


Figure III- 10 : Isothermes d'adsorption-désorption du diazote des oxydes Cu-Mn

Les isothermes d'adsorption-désorption du diazote des différents solides ont une allure assez semblable et montrent l'absence de micro et mésoporosités. La présence d'hystérèse pour $P/P_0 > 0.8$ témoigne du remplissage de la porosité inter-granulaire. Seul, l'échantillon d'oxyde de manganèse pur présente une certaine mésoporosité. Les valeurs des surfaces spécifiques (m^2/g) des différents solides (Cu-Mn) sont résumées dans le Tableau III-5.

La valeur maximale de la surface spécifique correspond à l'oxyde de manganèse pur ($78 m^2/g$). Cette valeur diminue en augmentant la teneur en cuivre jusqu'à obtenir une valeur minimale de la surface spécifique pour l'oxyde de cuivre ($4 m^2/g$).

Le Tableau III-5 regroupe aussi les phases cristallines présentes et la taille des cristallites des différents oxydes, déterminées par analyse DRX. Il montre que pour un faible pourcentage en manganèse ($< 7\%$), seule la phase oxyde de cuivre est observée par DRX. Ceci peut être expliqué par la formation d'une phase d'oxyde de Mn en quantité trop faible pour être détectée par DRX ou par la formation d'une phase d'oxyde de Mn peu cristalline [63] et/ou par l'intégration de Mn dans la structure de CuO. Delimaris et al.[47] ont observé que pour des rapports $Mn / (Mn + Ce)$ inférieurs à 0,25, l'absence de phase cristalline attribuée à l'oxyde de manganèse est due au fait qu'une fraction importante d'ions Mn est incorporée dans le réseau de l'oxyde de cérium. Il faut noter que la présence de manganèse a un effet très important sur la taille des cristallites de cette

phase. De 60 nm pour CuO pur (Tableau III-2) la taille passe à 12 nm en présence de 6 % de manganèse.

Pour les échantillons contenant un pourcentage en manganèse supérieur à 7 %, il y apparition de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Tout le manganèse présent se trouve sous la forme mixte et cela jusqu'à un optimum qui correspond à l'échantillon contenant 50 % de manganèse qui est constitué uniquement de la phase mixte.

Le Tableau III-5 regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques des oxydes synthétisés dans le système Cu-Mn.

Tableau III-5 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes Cu-Mn

Compositions du bain de gélification Cu-Mn (%Mn)	90	75	50
EDS (%Mn)	61	29	8
A.E (%Mn)	52	21	6.4
Phase cristalline	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	52.1% $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 47.9%CuO	CuO
Taille des cristallites (nm)	10	16 34	12
Surface spécifique (m^2/g)	42	20	22

L'analyse EDS, en plusieurs points, d'une coupe d'une bille de l'échantillon cuivre-manganèse obtenu dans le bain de gélification de $\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Cu}) = 90\%$ révèle une dispersion homogène des métaux dans la bille (Figure III- 11). Les teneurs en métaux par EDS, ont toujours été supérieures aux valeurs obtenues par l'analyse élémentaire. La rugosité de la surface analysée peut en être la raison. Cette homogénéité est vérifiée pour tous les solides.

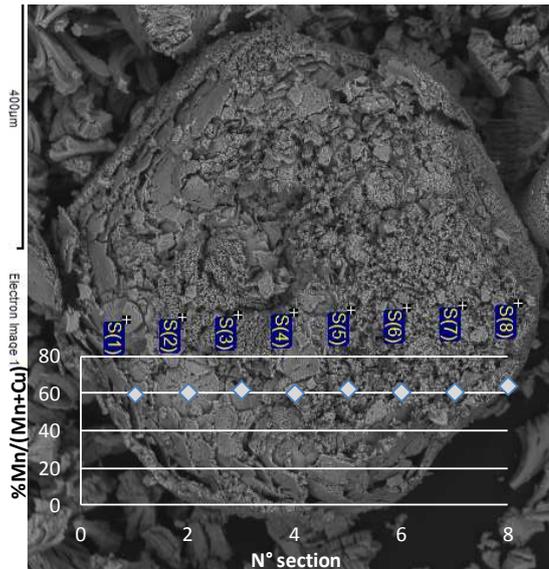


Figure III- 11 : Image des différents points d'analyse EDS pour l'oxyde mixte Cu-Mn de composition de bain de gélification $\%Mn/(Mn+Cu) = 90$

3. Les oxydes Co-Mn

Trois solides ont été synthétisés à partir des bains de gélification de compositions Mn/(Mn+Co) de 25 %, 50 % et 75 %. La Figure III- 12 représente la composition finale ($\% Mn/(Mn+Co)$) des solides préparés en fonction de la composition du bain de gélification. Les symboles pleins correspondent au rapport final ($\% Mn/(Mn+Co)$) donné par A.E et les symboles vides au rapport donné par EDS.

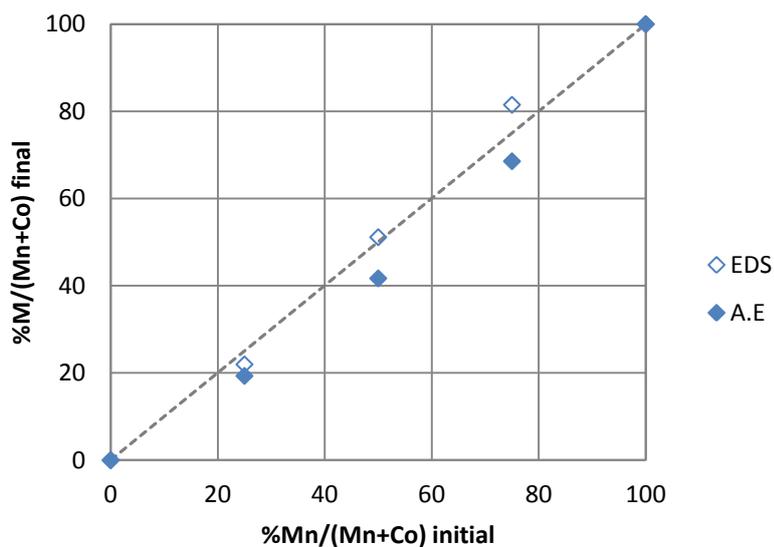


Figure III- 12 : Composition des oxydes Co-Mn ($\% Mn/(Mn+Co)$ final) en fonction de la composition du bain de gélification de l'alginate ($\% Mn/(Mn+Co)$ initial)

Les points correspondants aux différents solides sont proches de la première bissectrice ce qui traduit la faible différence d'affinité du cobalt et du manganèse pour l'alginate. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Agulhon et al. [8].

Les propriétés texturales des échantillons synthétisés ont été caractérisées par physisorption de l'azote. La Figure III- 13 donne les surfaces spécifiques (m^2/g) de la série de solides (Co-Mn) en fonction de la fraction en manganèse.

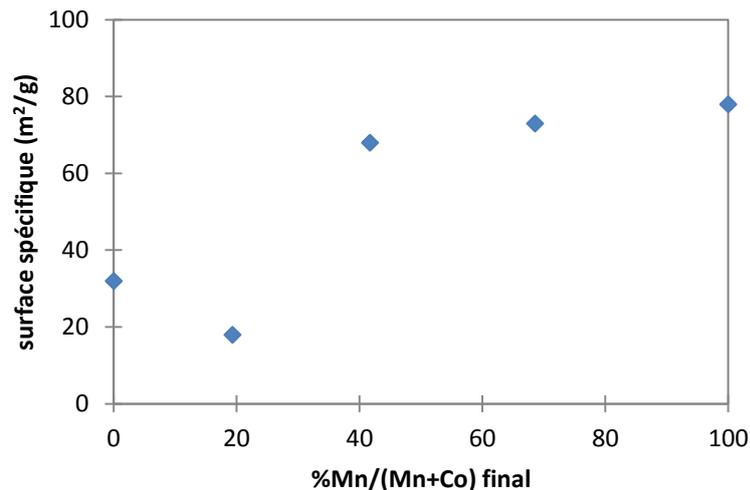


Figure III- 13 : Surfaces spécifiques des oxydes Co-Mn

La surface spécifique de l'oxyde de cobalt est environ la moitié de celle de l'oxyde de manganèse pur. De façon générale, les surfaces spécifiques se situent dans une gamme de 30 à 80 m^2/g et sont nettement améliorées par la présence du manganèse par rapport à l'oxyde de cobalt seul et elles augmentent d'ailleurs avec la teneur en manganèse.

Le Tableau III-6 regroupe les tailles des cristallites et les différentes phases cristallines présentes des oxydes synthétisés dans le système Co-Mn, ainsi que leurs compositions et surfaces spécifiques.

Tableau III-6 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes Co-Mn

Compositions du bain de gélification Co-Mn (%Mn)	75	50	25
EDS (%Mn)	82	51.2	22
A.E (%Mn)	70	42	19
Phase cristalline	64,5 % CoMn_2O_4 35,5 % Co_3O_4	89.8 % Co_3O_4 10.2 % Mn_3O_4	Co_3O_4
Taille des cristallites (nm)	8	8	8
Surface spécifique (m^2/g)	73	68	18

Les phases d'oxydes formées dépendent du rapport entre les métaux. Selon le métal majoritaire, il y a principalement une spinelle cubique ou tétragonale dirigée respectivement par le cobalt ou le manganèse. Le second métal se substitue alors dans le réseau cristallin. Dans la zone de transition où le rapport $\text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Co})$ est proche de 0,5, les deux phases coexistent.

4. Les oxydes Ce-Mn

Là encore, trois solides ont été synthétisés à partir des bains de gélification de compositions $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ de 25 %, 50 % et 75 %. La composition finale ($\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$) des solides en fonction de la composition du bain de gélification est donnée en Figure III- 14.

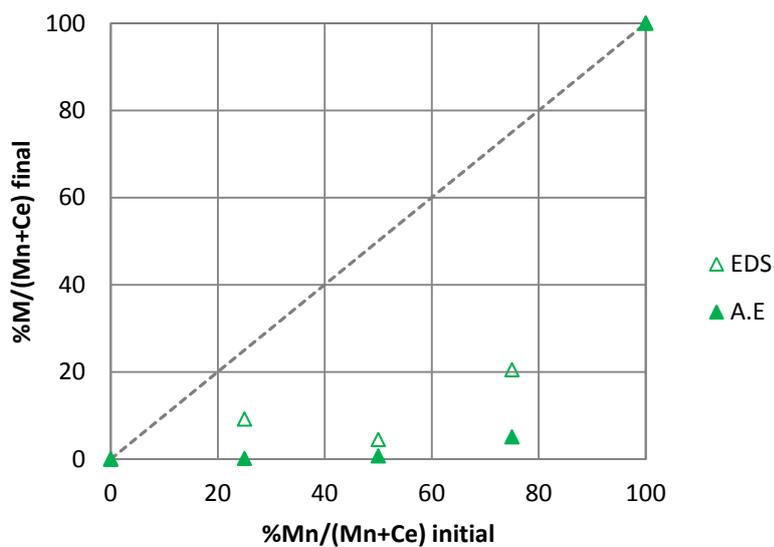


Figure III- 14 : Composition des oxydes Ce-Mn ($\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ final) en fonction de la composition du bain de gélification de l'alginate ($\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ initial)

Les différents points correspondants aux différents solides sont très éloignés de la première bissectrice. Un solide dont le bain de gélification a une composition de 50 % en Mn ne contient que 0.7 % de Mn. Ceci peut être expliqué par la grande différence d'affinité du cérium et du manganèse pour l'alginate, différence exacerbée par la différence de degré d'oxydation des deux métaux (manganèse: divalent, cérium: trivalent). La très grande disparité entre les valeurs par analyse élémentaire et les valeurs par EDS est sans doute due à un défaut d'homogénéité dans les billes.

Le Tableau III-7 regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques des oxydes synthétisés dans le système Ce-Mn.

Tableau III-7 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes Ce-Mn

Compositions du bain de gélification Ce-Mn (%Mn)	75	50	25
EDX (%Mn)	20.5	4.5	9.2
A.E (%Mn)	5.1	0.7	0.2
Phase cristalline	CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂
Taille des cristallites (nm)	8	8	8
Surface spécifique (m²/g)	67	69	48

Du fait de la faible teneur en manganèse, l'analyse DRX n'identifie qu'une seule phase (CeO₂) quel que soit le rapport entre les deux métaux. L'absence de phase cristalline attribuée à l'oxyde de manganèse suggère que les ions Mn sont incorporés dans le réseau de l'oxyde de cérium en accord avec Delimaris et al. [47].

5. Les oxydes Fe-Co

D'autres études au sein de l'équipe ont utilisé la voie alginate pour la synthèse de plusieurs oxydes métalliques [8, 9]. Parmi les différents solides synthétisés (travaux de thèse de Pierre Agulhon [5]) l'oxyde Fe-Co, de composition donnée, a été sélectionné pour évaluer son activité lors de l'oxydation catalytique du toluène en phase gaz. Le Tableau III-8 regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques du solide synthétisé ainsi que la composition du bain de gélification. Les résultats montrent qu'il n'existe pratiquement pas de différence entre la composition désirée (du bain de gélification) et la composition finale de l'oxyde (analyse élémentaire). Pour une composition de bain de gélification contenant 50 % de fer le solide final

correspondant contient 49 % de fer ce qui permet d'affirmer que les deux métaux ont la même affinité pour l'alginate.

Tableau III-8 : Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde Fe-Co

Couple	Fe-Co
Compositions du bain de gélification Fe-Co (%Fe)	50
EDX (%Fe)	48
A.E (%Fe)	49
Phase cristalline	20 % Fe ₃ O ₄
	80 % Co ₃ O ₄
Taille des cristallites (nm)	9
	82
Surface spécifique (m ² /g)	92

Les analyses DRX montrent la coexistence de deux phases spinelles (Fe₃O₄ et Co₃O₄), chacune des phases est un oxyde mixte avec une substitution de l'autre métal dans le réseau cristallin. La grande surface spécifique de ce solide peut s'expliquer par la différence de mode de séchage des gels avant l'étape de calcination (séchage par CO₂ supercritique/séchage sous vide).

De par le contrôle de composition des gels parents, la voie alginate permet de synthétiser avec succès des oxydes mixtes de compositions variables. De façon générale, la phase cristalline est dirigée par le métal majoritaire, le deuxième métal se substituant dans le réseau cristallin. Ces oxydes développent des surfaces spécifiques relativement élevées pour des oxydes purs, de 4 à 80 m².g⁻¹. Les différents systèmes (Cu-Mn, Co-Mn, Ce-Mn, Fe-Co) synthétisés ont été testés en réaction d'oxydation du toluène.

III.III.2. Activité catalytique des oxydes mixtes

Après avoir présenté et discuté l'activité catalytique des oxydes simples, il est intéressant de voir si le dopage ou la conjugaison de deux oxydes permet d'améliorer l'activité des catalyseurs. Le Tableau III-9 regroupe les caractérisations physico-chimiques des oxydes mixtes testés dans la réaction d'oxydation catalytique du toluène en phase gaz.

Tableau III-9 : Caractéristiques physico-chimiques des oxydes mixtes testés en catalyse

Ion de gélification	Cu-Mn	Co-Mn	Ce-Mn	Co-Fe
Composition du bain de gélification	90% Mn	75% Mn	75% Mn	50% Fe
Composition (A.E)	52% Mn	69% Mn	5,1% Mn	49% Fe
Phase cristalline	$\text{Cu}_{1.5} \text{Mn}_{1.5} \text{O}_4$	65% $\text{CoMn}_2 \text{O}_4$ 35% $\text{Co}_3 \text{O}_4$	CeO_2	20% $\text{Fe}_3 \text{O}_4$ 80% $\text{Co}_3 \text{O}_4$
Taille des cristallites (nm)	10	8	8	9 82
Surface spécifique (m²/g)	42	73	69	92

La Figure III- 15 représente la conversion du toluène en fonction de la température des différents oxydes mixtes présentés précédemment. Seuls les couples constitués de phase mixte ont été évalués. Chaque figure montre les résultats d'un oxyde mixte comparé aux deux oxydes simples des mêmes métaux de transition qui le composent.

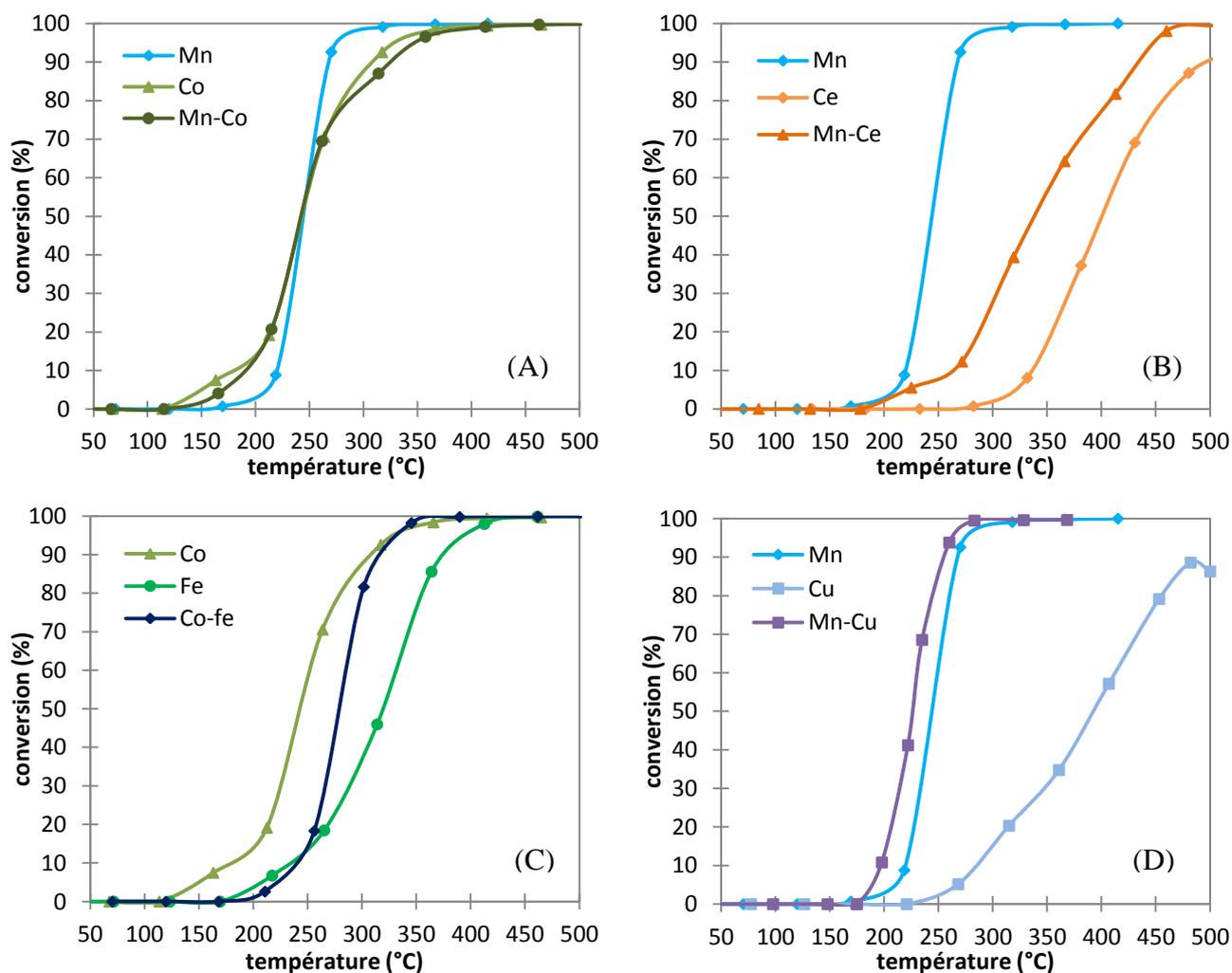


Figure III- 15: Conversion du toluène en fonction de la température pour différents oxydes

Trois types de comportements ont été observés :

1. La conjugaison de deux métaux dans un oxyde mixte ne permet pas d'obtenir une meilleure activité que celle des oxydes simples correspondants. L'oxyde mixte a la même activité que l'oxyde simple le moins actif. C'est le cas du couple cobalt-manganèse (Figure III- 15 (A)). Ce comportement a déjà été observé par exemple pour le système Ni-Ce par Deraz et al. [19].
2. L'activité de l'oxyde mixte est intermédiaire entre les activités des deux oxydes simples. C'est le cas des couples cérium-manganèse (Figure III- 15 (B)), et cobalt-fer (Figure III- 15 (C)). Ainsi, pour le système cérium-manganèse, le dopage avec 5 % de manganèse suffit pour abaisser la température de conversion dans toute la gamme de conversion de 0 à 100 %. Dans son étude du couple Ce-Mn, Delimaris et al.[147] a défini le rapport optimal entre les deux métaux (0.5Ce-0.5Mn) pour lequel le toluène est complètement converti à une température de l'ordre de 300 °C. La très forte affinité du cérium pour les alginates ne nous a

pas permis, pour ce couple, d'augmenter la teneur en manganèse par la voie de synthèse choisie. Des procédures alternatives sont en cours d'évaluation. Dans le cas du couple cobalt-fer la présence de cobalt va améliorer l'activité catalytique de l'oxyde de fer à un taux de conversion élevé.

3. L'activité de l'oxyde mixte est supérieure aux activités des deux oxydes simples. C'est le cas du couple cuivre-manganèse (Figure III- 15 (D)), où la synergie entre les deux métaux permet une conversion totale du toluène pour une température de l'ordre de 270 °C, inférieure à celle obtenue pour l'oxyde de manganèse seul (température à 100 % de conversion de 310 °C). Saqer et al. [42] ont étudié l'oxydation catalytique du toluène en phase gaz avec différents couples d'oxydes (Cu-Mn, Mn-Ce et Cu-Ce) supportés sur Al₂O₃. Les différents couples d'oxydes ont montré une meilleure activité que les oxydes simples. La grande activité des couples d'oxydes n'a pas été attribuée à la présence d'une phase mixte, mais à la grande dispersion d'une phase sur l'autre.

Les températures à 50 % et 100 % de conversion permettent de comparer les différents solides en fonction de leurs activités catalytiques. Elles sont données dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : T50 et T100 des oxydes simples et mixtes synthétisés par voie alginate

Oxydes	T50 (°C)	T100 (°C)
Mn	240	310
Cu	390	≈ 520
Cu-Mn	225	270
Co	240	380
Co-Mn	240	400
Fe	320	430
Fe-Co	275	360
Ce	400	≈ 520
Ce-Mn	340	470

T(50), T(100) : température à 50% et 100% de conversion respectivement.

Afin de faciliter les comparaisons, la Figure III- 16 regroupe les conversions du toluène en fonction de la température pour les différents oxydes mixtes synthétisés.

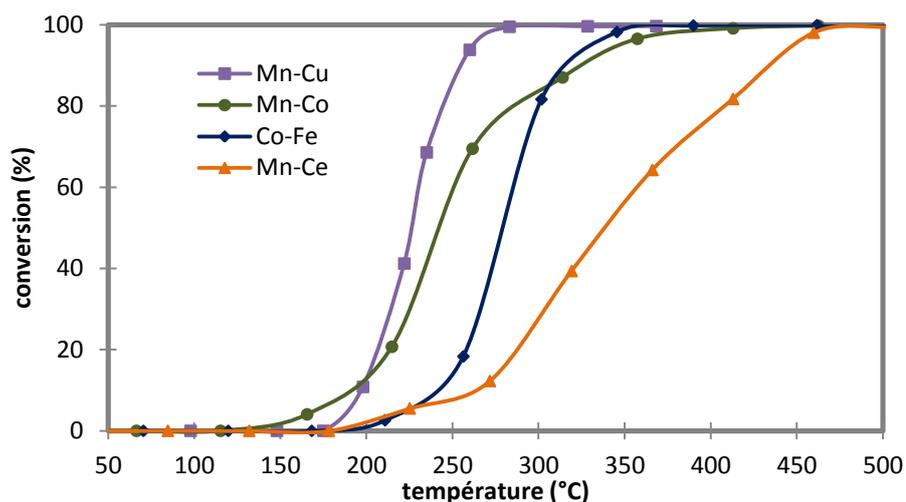


Figure III- 16 : Conversion du toluène en fonction de la température pour différents oxydes mixtes.

Au vu des résultats, l'ordre croissant d'activité $Ce-Mn < Co-Mn < Fe-Co < Cu-Mn$ peut être proposé.

Même si, au niveau des oxydes simples, le manganèse est le meilleur, dans le cas des solides à base de manganèse l'ordre d'activité ne suit pas forcément la teneur en manganèse (% Mn par AE : 5.1 (Ce-Mn) < 52 (Cu-Mn) < 69 (Co-Mn)). L'ordre d'activité ne suit pas non plus l'ordre des surfaces spécifiques (S_{BET} : Fe-Co > Co-Mn > Ce-Mn > Cu-Mn) ou la taille des cristallites (C.S: Fe-Co > Cu-Mn > Co-Mn > Ce-Mn). Si l'on exclut du classement le mixte Cu-Mn alors les différences d'activité peuvent être reliées à l'augmentation de la surface spécifique. C'est clairement un effet de synergie entre le cuivre et le manganèse qui contribue à son classement par rapport aux autres oxydes.

III.III.3. Conclusion

La meilleure performance catalytique est donc attribuée à l'oxyde mixte cuivre-manganèse. Un résultat similaire a été obtenu par Li et al. [48] lors de l'oxydation catalytique du toluène avec différents oxydes métalliques (Fe-Mn, Co-Mn et Cu-Mn). L'oxyde mixte cuivre-manganèse est d'ailleurs bien connu dans la littérature [35, 57] pour son activité dans l'oxydation catalytique des COV ainsi que d'autres réactions telles que l'oxydation de CO [64] et le reformage du méthanol [65]. Cependant, les oxydes métalliques utilisés dans la littérature nécessitent généralement un support différent d'un oxyde à un autre. La voie alginate présente l'avantage d'obtenir des oxydes métalliques relativement dispersés et non supportés ce qui permet d'étudier l'activité intrinsèque de l'oxyde et de comprendre l'influence de la nature de l'oxyde sur l'activité.

III.IV. Système Cu-Mn-O : Influence du rapport Cu-Mn

Puisque l'oxyde mixte cuivre-manganèse est le plus actif, la partie qui suit sera consacrée à étudier, de façon plus détaillée, l'influence du rapport molaire Cu-Mn sur les phases formées et sur les performances catalytiques lors de l'oxydation catalytique du toluène en phase gaz.

III.IV.1. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes Cu-Mn

Du fait de la grande différence d'affinité du cuivre et du manganèse pour l'alginate, et afin d'obtenir une plus large gamme de compositions, différentes procédures de synthèse ont été mises en œuvre : la synthèse par cogélification, décrite précédemment, où la solution de gélification contient les deux types de cations, et la synthèse par échange de cations. La procédure d'échange consiste à préparer des billes d'alginate avec le premier cation puis de les plonger dans un bain contenant des ions du deuxième métal en quantité calculée pour assurer le pourcentage d'échange requis. Il faut, malgré tout, tenir compte de l'affinité relative des deux cations. Ainsi, par exemple des billes d'alginate de cuivre sont plongées dans une solution de manganèse contenant 12 fois plus d'ions Mn^{2+} que nécessaire pour obtenir le rapport souhaité dans le gel. La suite de la procédure de synthèse des oxydes reste identique à celle suivie précédemment (une étape d'échange eau/éthanol, une étape de séchage sous vide et enfin une étape de calcination à 450 °C).

La Figure III- 17 représente les différents résultats d'analyse de composition obtenus en fonction des compositions des bains pour tous les solides, quelle que soit la méthode de synthèse ainsi que le modèle d'affinité déjà vu précédemment.

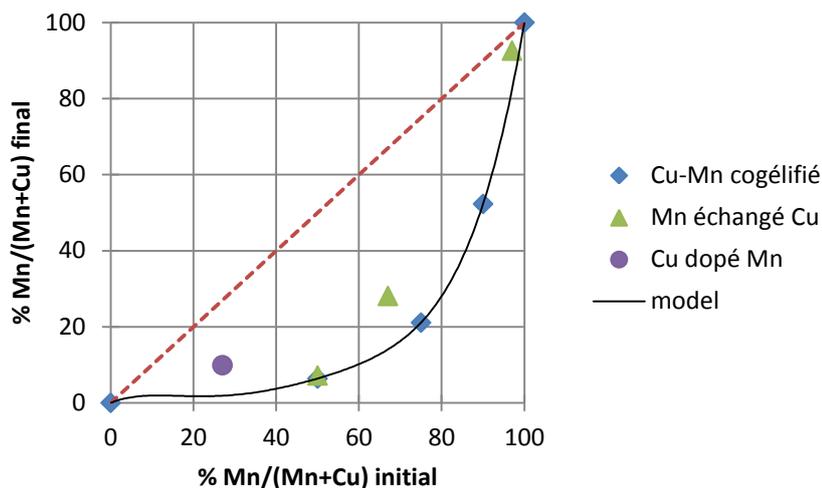


Figure III- 17 : Composition des solides (% Mn/(Mn+Cu) final) en fonction de la composition du bain de gélification dans le système Cu-Mn (% Mn/(Mn+Cu) initial)

La méthode échange/dopage permet d'obtenir des oxydes plus riches en manganèse que la cogélification. La Figure III- 18 présente les diffractogrammes DRX des différents oxydes Cu-Mn. Trois phases sont clairement identifiables CuO, Mn_3O_4 et $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$.

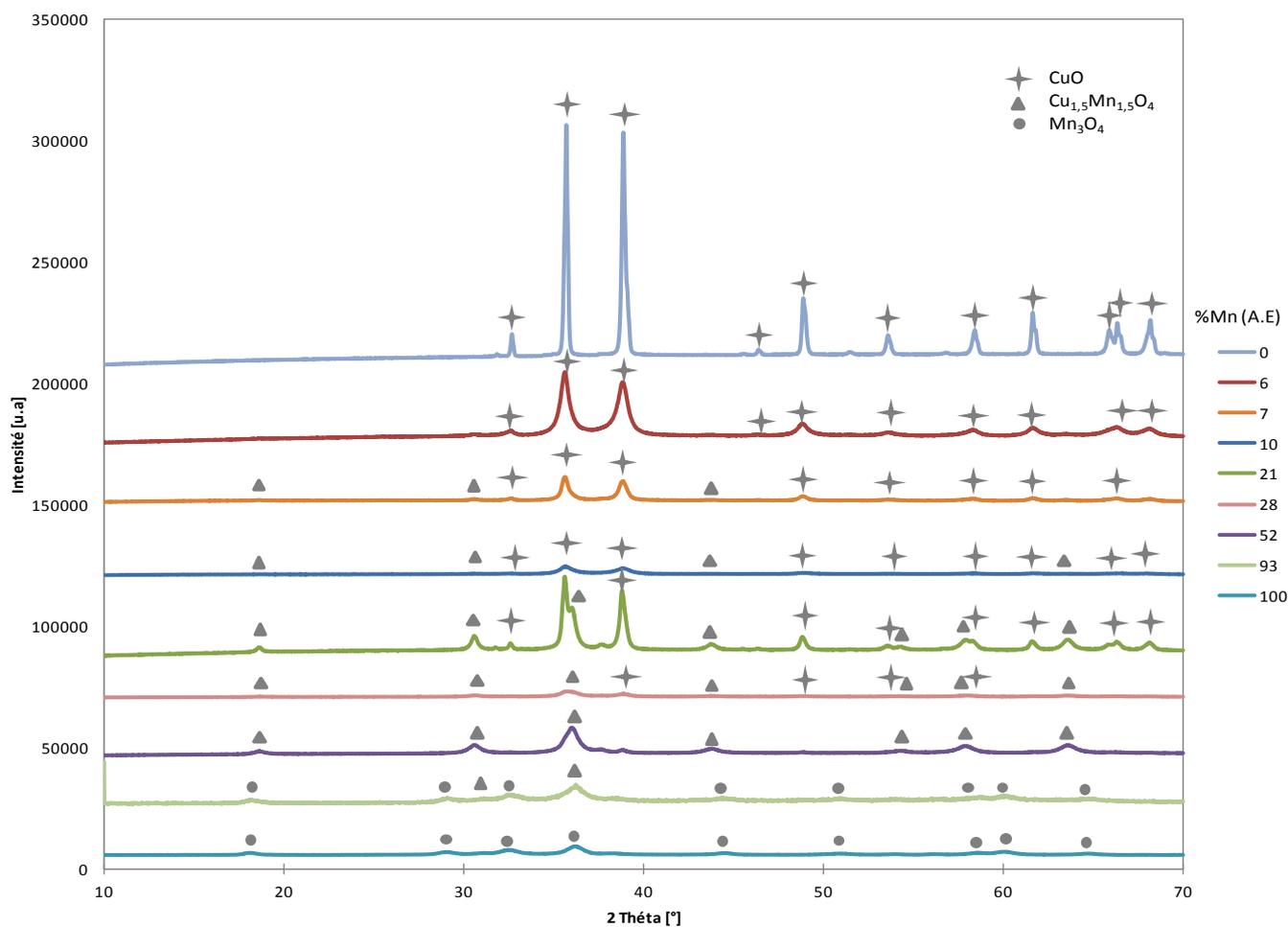


Figure III- 18: Diffractogrammes des oxydes mixtes Cu-Mn

Le Tableau III-11 regroupe les phases cristallines des différents échantillons ainsi que la taille des cristallites. Il montre que, comme décrit précédemment, pour des pourcentages en manganèse < 7 %, seule la phase CuO est observée par DRX. La présence de manganèse a un impact important sur la taille des cristallites comme décrit précédemment. Pour les échantillons contenant un pourcentage en manganèse > 7 % il y a apparition de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, tout le manganèse présent se trouve sous la forme mixte et cela jusqu'à un optimum qui correspond à l'échantillon contenant 50 % de manganèse, constitué uniquement de la phase mixte. Pour les échantillons contenant un pourcentage plus élevé de manganèse (> 50 % Mn) l'excès de manganèse se trouve dans la phase cristalline Mn_3O_4 .

Tableau III-11 : Phases et tailles des cristallites des oxydes Cu-Mn

%Mn (AE)		0	6	7	10	21	28	52	93	100
Phase cristalline (%) (Taille des cristallites (nm))	CuO	100 (60)	100 (13)	85 (24)	74.2 (9)	47.9 (34)	35.1 (11)			
	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$			15 (21)	25.8 (8)	52.1 (14)	64.9 (8)	100 (10)	22.7 (8)	
	Mn_3O_4								77.3 (10)	100 (8)

De nombreuses études publiées sur le système catalytique Cu-Mn signalent la formation de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [65-67]. La nature des phases trouvées dépend fortement des conditions de synthèse. Wei et al. [68] ont modélisé un diagramme de phases Cu-Mn-O à l'aide du logiciel FactSage sur la base des résultats des analyses DRX en températures et diffraction des neutrons. Pour une température de 450 °C et en fonction de la composition (rapport Cu/(Cu+Mn)) il peut y avoir uniquement la phase spinelle mixte ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) ou un mélange de deux phases, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ et CuO. Les structures obtenues dans nos conditions de synthèse sont alors en accord avec le diagramme de phases. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre IV.

En fonction du rapport Cu-Mn, la taille des cristallites est variable et se situe dans l'intervalle de 8-24 nm. L'oxyde de cuivre CuO est formé par des cristallites ayant la plus grande taille (60 nm). La plus petite taille des cristallites (8 nm) est obtenue pour l'oxyde de manganèse Mn_3O_4 . Les propriétés texturales des échantillons ont été déterminées par physisorption d'azote. La Figure

III- 19 compare les surfaces spécifiques des différents oxydes cuivre-manganèse quelle que soit la procédure de synthèse.

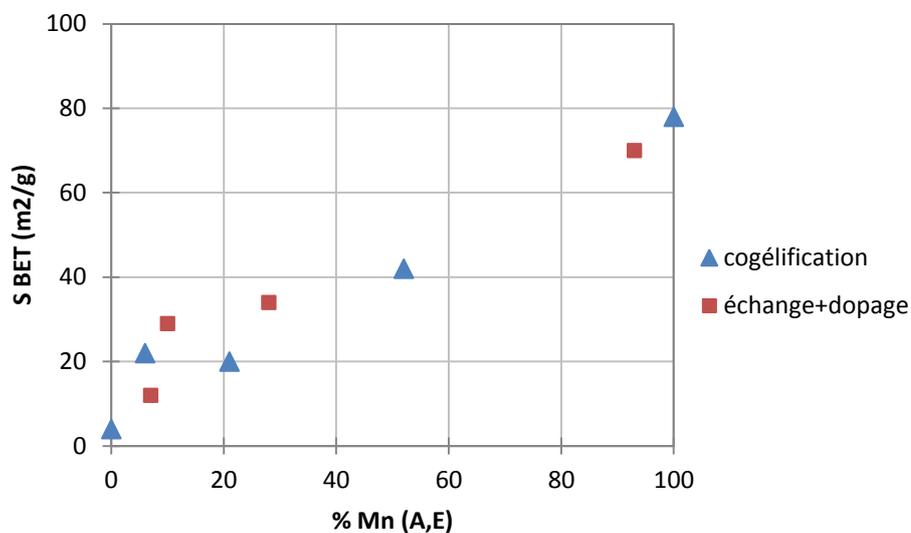


Figure III- 19 : Surfaces spécifiques des oxydes mixtes Cu-Mn

Pour toute la gamme de composition, la tendance générale est une augmentation de la surface spécifique avec la teneur en manganèse avec comme extrêmes, l'oxyde de cuivre pur ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) et l'oxyde de manganèse ($80 \text{ m}^2/\text{g}$).

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des différents échantillons. Les clichés MEB des solides synthétisés dans le système Cu-Mn avec différents pourcentages de Mn (0, 6, 21, 52 et 100 % Mn) sont regroupés Figure III- 20.

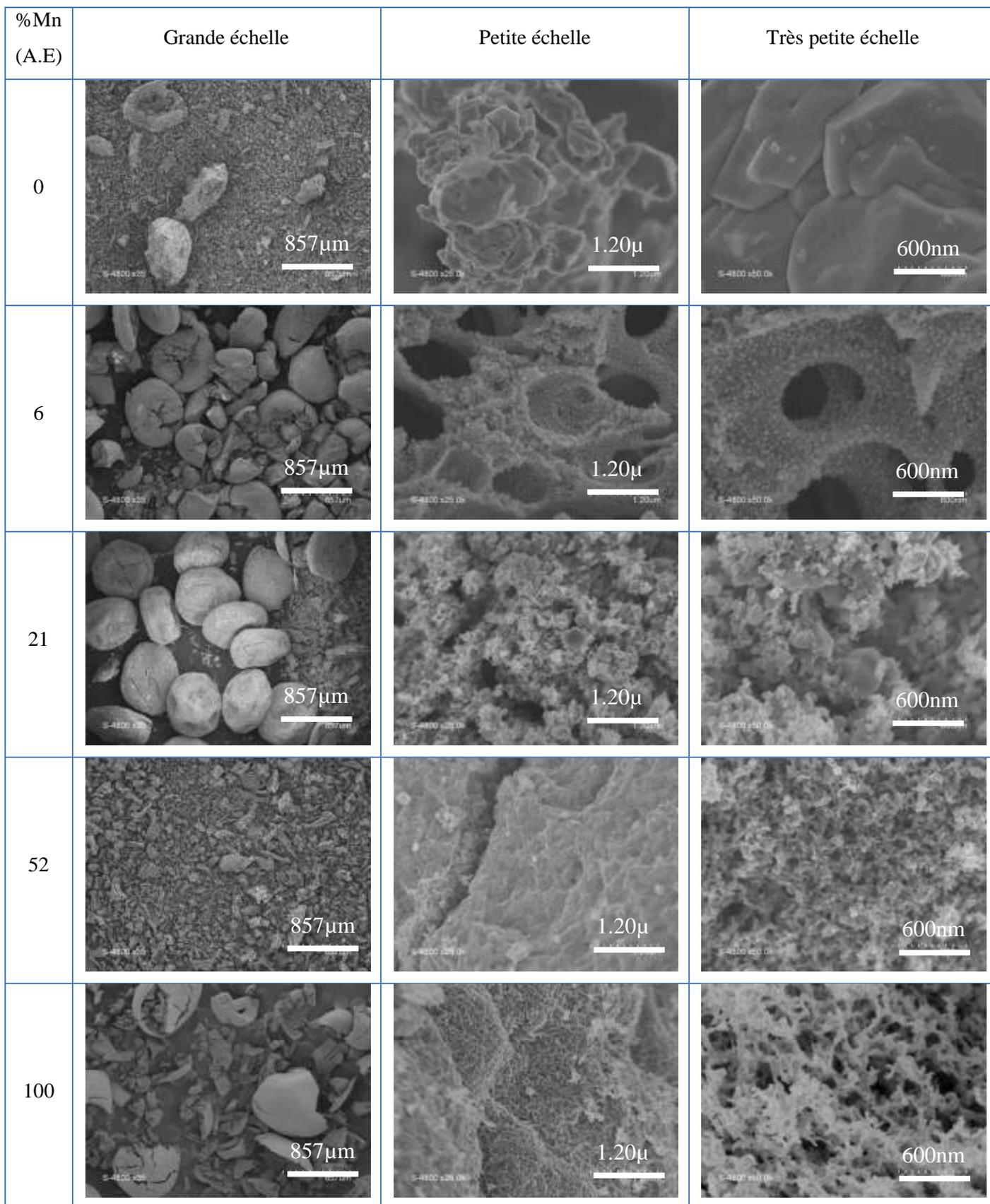


Figure III- 20: Cliché MEB des oxydes Cu-Mn

Dans la première colonne (échelle 857 μm) les billes, dues à la mise en forme des gels, sont encore visibles, bien que parfois brisées. Dans les colonnes 2 et 3, il est possible d'observer, à

grossissement plus important, un réseau fibrillaire plus au moins défini dans le cas des solides de composition comprise entre 6 et 100 % en manganèse. Ce réseau, hérité de la structuration des gels d'alginate, est d'autant plus visible que la taille des cristallites est petite.

L'agglomération de nanoparticules est confirmée par microscopie électronique à transmission (MET). Les images MET correspondantes aux oxydes de manganèse, de cuivre ainsi que l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sont présentées sur la Figure III- 21.

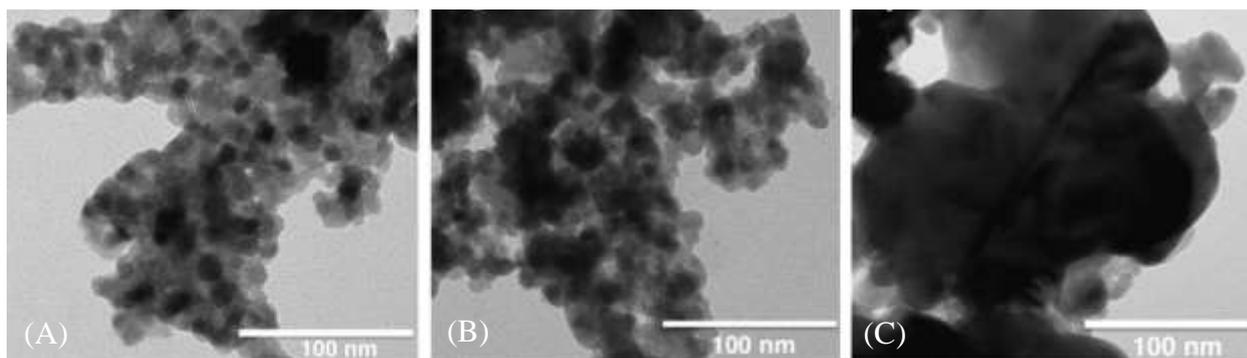


Figure III- 21 : Images de MET des oxydes Mn_3O_4 (A), $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (B) et CuO (C)

Les deux oxydes, Mn_3O_4 (Figure III- 21 (A)) et $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Figure III- 21 (B)) présentent des particules sphériques de taille relativement uniforme, inférieure à 10 nm pour l'oxyde de manganèse et entre 10 et 20 nm pour l'oxyde mixte. Les tailles de particules observées sont très similaires à la taille moyenne des cristallites de 8 nm et 10 nm pour Mn_3O_4 , $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, respectivement, déduites de l'analyse par diffraction des rayons X. Un bon accord est aussi obtenu pour l'oxyde de cuivre (Figure III- 21 (C)) avec des agrégats de grands cristaux (taille des cristallites = 60 nm par DRX).

L'analyse TPR effectuée sur l'oxyde constitué uniquement de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ est comparée à celles des oxydes de manganèse et de cuivre sur la Figure III- 22.

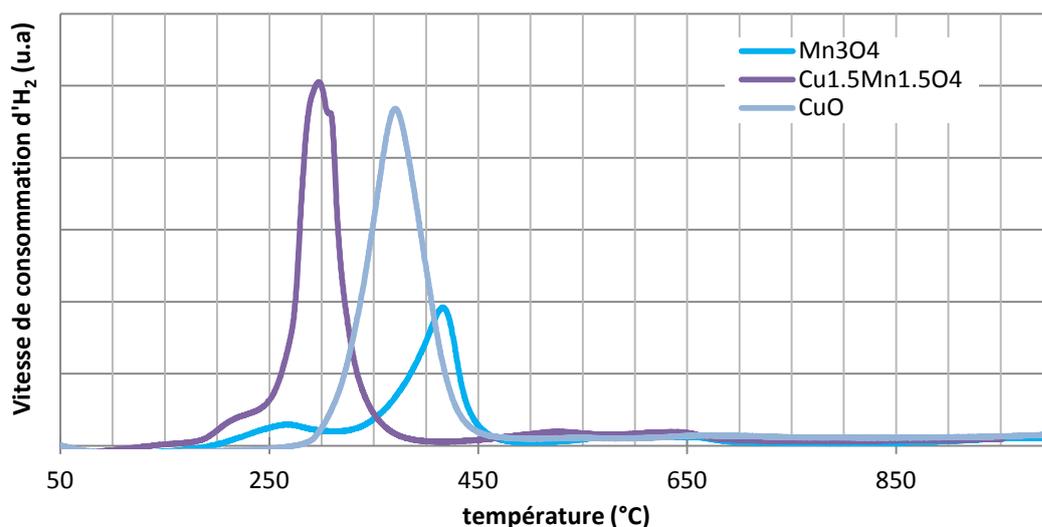


Figure III- 22 : Profils TPR des oxydes CuO, Mn₃O₄ et Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄

La réduction de l'oxyde mixte est achevée à une température plus basse que les deux autres oxydes. La réductibilité est améliorée [35] par la réduction combinée de l'oxyde de cuivre et de manganèse. Le même phénomène a été observé par Vu et al. [69] lorsque la phase mixte Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ est supportée sur TiO₂, et par Buciuman et al. [64] pour la spinelle CuMn₂O₄. Li et al.[70] proposent que le manganèse présent dans l'oxyde mixte CuMn(y)O_x/γ-Al₂O₃ se réduit plus facilement que le manganèse dans l'oxyde de manganèse MnO_x/ γ-Al₂O₃, du fait de l'existence d'ions Mn⁴⁺ dans la phase spinelle Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ [71, 72]. Les ions Mn⁴⁺ pourraient se réduire à une température inférieure à celle des ions Mn³⁺ [72]. Il a été proposé également que la présence de cuivre pourrait avoir un effet promoteur sur la réduction de manganèse[73].

III.IV.2. Activité catalytique

Afin de mesurer l'influence de la variation du rapport Cu-Mn sur l'activité catalytique lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz, la conversion du toluène en fonction de la température, pour tous ces solides, est présentée sur la Figure III- 23. Pour tous les catalyseurs, le seul produit de réaction était le CO₂ et aucun autre produit carboné n'a été observé.

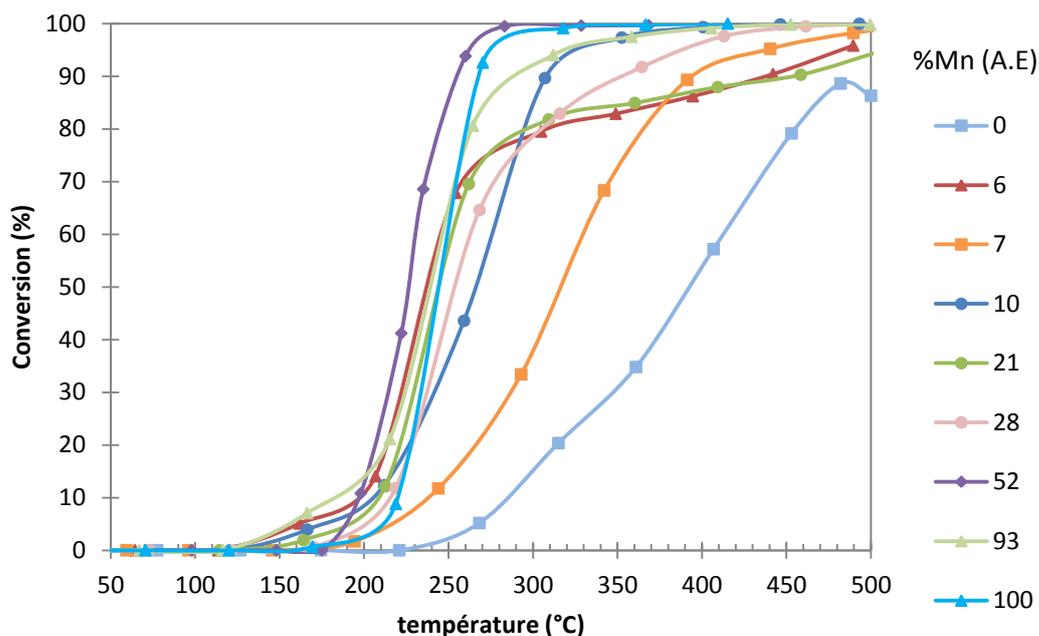


Figure III- 23 : Conversion du toluène en fonction de la température sur les oxydes Cu-Mn

Les résultats de la Figure III- 23 montrent que l'activité varie en fonction du rapport Cu-Mn. L'ordre d'activité pour une conversion de 100 % de toluène en fonction du pourcentage en manganèse déterminé par analyse élémentaire est $0 < 21 < 6 < 7 < 28 < 10 < 93 < 100 < 52$ mais les différences d'activités sont assez faibles et globalement l'activité suit le ratio en manganèse. La Figure III- 24 regroupe les températures à 50 % (T50) et à 90 % de conversion (T90) ainsi que les surfaces spécifiques (S_{BET}) des oxydes en fonction du pourcentage en manganèse.

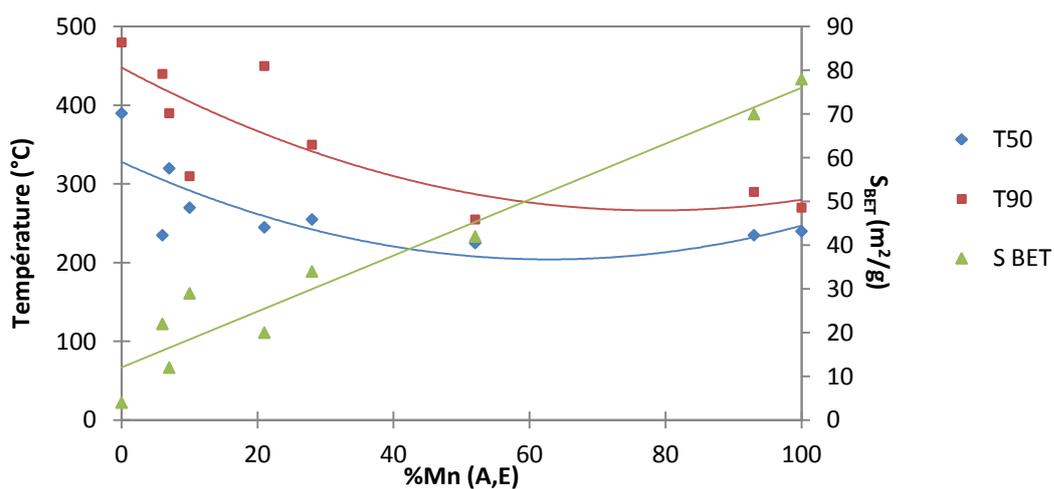


Figure III- 24 : T50, T90 et S_{BET} des oxydes en fonction du %Mn

Le catalyseur le plus actif est celui composé exclusivement de l'oxyde mixte $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ (correspondant à 52 % Mn (A.E)). Mais dès lors que les solides sont composés de plusieurs

phases, il est difficile de relier les activités de tous les solides à la teneur en cette phase. D'une part parce que l'oxyde de manganèse pur a lui aussi une très bonne activité : les solides constitués de ces deux phases ont donc quasiment la même activité (partie droite de la Figure III-24). D'autre part parce que, pour les catalyseurs contenant la phase CuO, cette phase contient sans doute également du manganèse, sous forme de cristallites plus petites, et son activité catalytique peut donc être très différente de celle de CuO pur.

En comparant les résultats d'activité avec les mesures de surfaces BET données en fonction du % en Mn (Figure III-24) il est clair que la surface spécifique n'influence pas de façon linéaire l'activité catalytique des différents solides comme l'ont aussi démontré Vu et al.[69]. Ainsi les solides les plus actifs n'ont pas forcément la plus grande surface spécifique.

III.IV.3. Confirmation de l'activité de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Le rapport Cu-Mn : 1-1 a été identifié comme le rapport optimal entre les deux cations, et le solide le plus actif est constitué uniquement de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Dans le but d'obtenir plus d'informations sur la synergie probable du système, un mélange mécanique des oxydes purs a été préparé.

Des quantités suffisantes de Mn_3O_4 et CuO pour obtenir un rapport Mn : Cu = 1:1 (calculé par rapport au métal présent dans chaque phase) ont été broyées dans un mortier : le mélange mécanique a été nommé CuMnMM. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur le mélange mécanique. Le diffractogramme obtenu est rapporté sur la Figure III-25. Une attribution des phases correspondant à chaque raie est proposée.

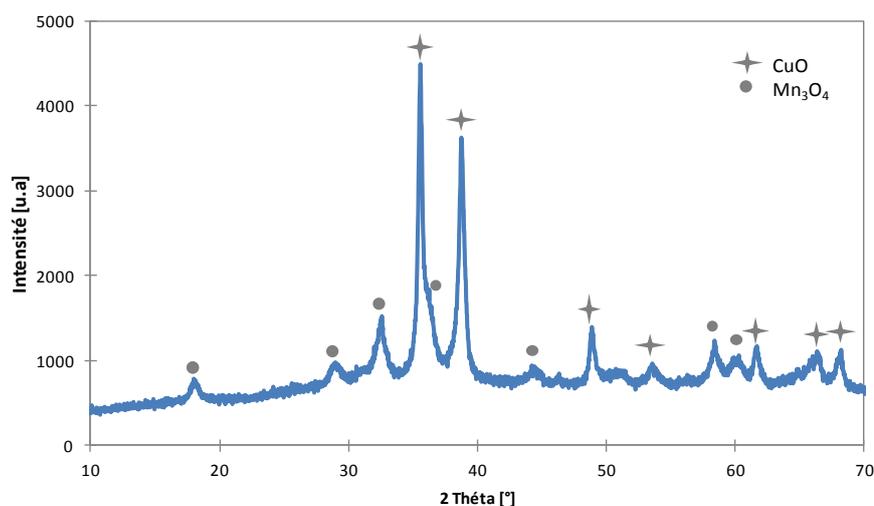


Figure III- 25 : Diffractogramme des rayons X du mélange mécanique (CuMnMM)

Les résultats DRX du mélange mécanique montrent que les raies de diffraction correspondent à un mélange de deux phases, l'oxyde de manganèse (Mn_3O_4) et l'oxyde de cuivre (CuO) et aucune raie ne peut être attribuée à la phase mixte de type spinelle $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$. Comme attendu, le mélange mécanique ne suffit pas à créer une phase mixte [72].

La consommation d'hydrogène en fonction de la température (analysé par réduction à température programmée TPR) du mélange mécanique est donnée en Figure III- 26. Pour comparaison, les profils TPR de l'oxyde de cuivre, l'oxyde de manganèse et l'oxyde constitué uniquement de la phase spinelle y sont aussi représentés.

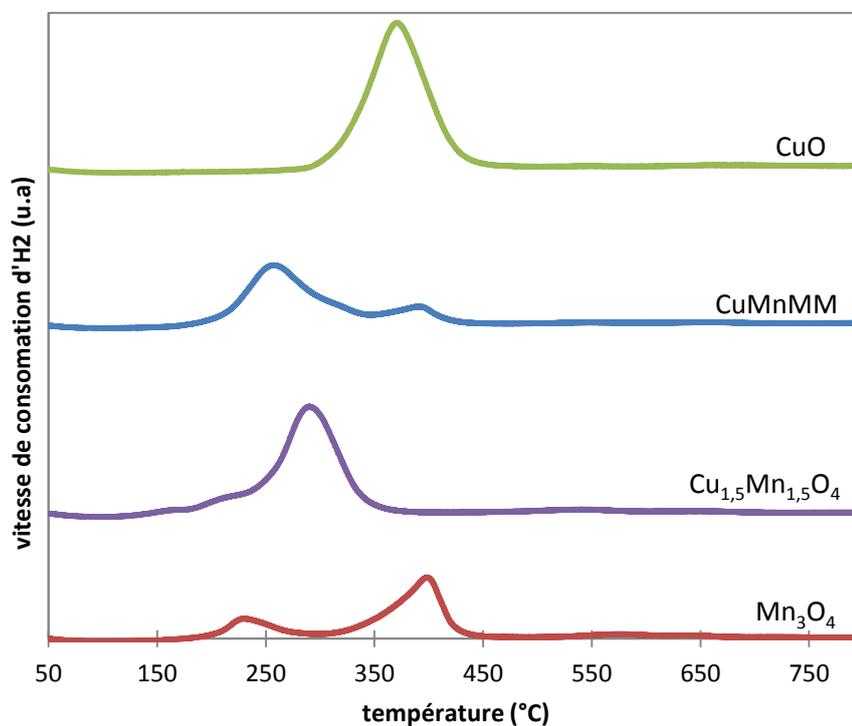


Figure III- 26: Profils TPR du mélange mécanique, de l'oxyde cuivre et de l'oxyde de manganèse

Le profil de réduction du mélange mécanique CuMnMM est semblable à la somme des courbes de réduction des oxydes purs. Il présente deux pics de réduction, le premier avec un maximum à 255 °C correspond à la réduction simultanée de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de manganèse et le deuxième à 370 °C correspond à la réduction des liaisons de l'oxyde de manganèse. Le déplacement du pic de réduction attribué au cuivre vers des températures plus faibles est attribué à la présence de manganèse. Même si les deux métaux ne sont pas sous la forme d'une phase mixte, la présence des deux métaux modifie le profil TPR. L'absence de formation de la phase

mixte suggère que la réaction à l'état solide nécessite une plus grande inter-dispersion des éléments métalliques comme celle résultant de la préparation par la voie alginate.

Le mélange mécanique a été évalué lors de la réaction d'oxydation catalytique du toluène en phase gaz, dans les mêmes conditions que précédemment. La conversion en fonction de la température est présentée sur la Figure III- 27. A titre de comparaison, les courbes de conversion obtenues avec l'oxyde de cuivre, l'oxyde de manganèse ainsi que l'oxyde mixte y sont aussi reportées.

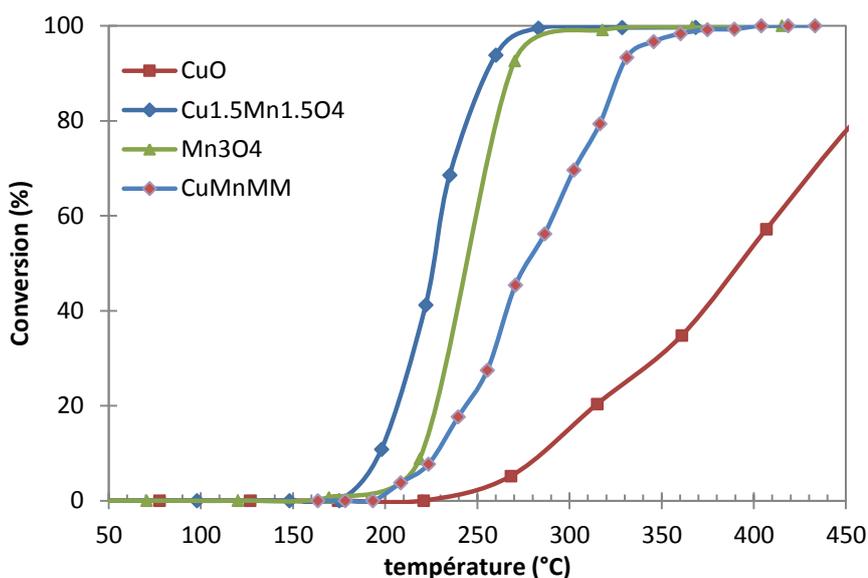


Figure III- 27 : Conversion du toluène en fonction de la température du mélange mécanique, des oxydes simples et de l'oxyde mixte

L'activité du mélange se situe entre celle de l'oxyde de cuivre (le moins actif) et celle de l'oxyde de manganèse. Ce mélange est beaucoup moins actif que l'oxyde mixte, ce qui permet de confirmer que l'activité de l'oxyde mixte est bien attribuée à la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature. Morales et al. [72] ont observé ce phénomène lors de l'oxydation de l'éthanol en propane (l'oxyde mixte cuivre-manganèse synthétisé par coprécipitation), Georgescu et al. [74] lors de l'oxydation totale du CO, d'acétate éthyle, du toluène et du benzène (oxyde mixte cuivre-manganèse, supporté sur de l'alumine).

III.IV.4. Conclusion sur l'influence du rapport Cu-Mn

La grande activité catalytique des catalyseurs MnCu_x en comparaison avec les oxydes purs correspondants semble être liée à l'existence de la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ et s'explique par l'effet de synergie entre Cu et Mn [72]. L'activité catalytique peut être reliée à la réductibilité du catalyseur, la phase $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ est plus facilement réductible que l'oxyde de manganèse et

l'oxyde de cuivre [75]. Le Tableau III-12 regroupe un choix des résultats catalytiques issus de la littérature, concernant le couple cuivre-manganèse testé lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. La voie de synthèse des solides, le rapport optimal entre les deux métaux, les caractérisations (si indiqué), les conditions des tests catalytiques et les températures à 50 %, 90 % et 100 % de conversion y sont données.

Tableau III-12 : Activité catalytique du couple Cu-Mn issu de la littérature

ref	Système (Voie de synthèse)	Conditions opératoires des tests catalytiques						Meilleur rapport entre les cations	Caractérisations		T50 (°C)	T90 (°C)	T100 (°C)
		M _{cat} (mg)	Teneur en phase active (%)	[toluène] (ppm)	[O ₂] (% vol)	D (ml/min)	VVH (h ⁻¹)		S _{BET} (m ² /g)	Phase DRX			
Li et al. [76]	Cu-Mn/MCM41	100		3500	8.8	60	3600		1042		260	300	360
Vu et al.[69]	Mn _{1-y} Cu _y O _x /TiO ₂ (imprégnation humide)	V _{cat} = 10cm ³	5	500	21 (air)	834	5000	1Cu-1Mn	41	Mn ₂ O ₃ Mn _{1.6} Cu _{1.4} O ₄ CuO	210	230	240
Georescu et al. [74]	Cu-Mn/Al ₂ O ₃ (impregnation)	V _{cat} = 0.6-1cm ³	6.4	100	21 (air)		20000	1Cu-4.2Mn	283	CuO 0.189Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	327	397	497
Li et al. [48]	Cu-Mn (microémulsion)	100	100	3500	9	60		2Cu-1Mn					220
Huang et al.[77]	20%Cu-Mn/tamis moléculaire (sol-gel)	9000	20	1000	21 (air)		12000	1Cu-1Mn			263	310	500
Li et al. [70]	20%Cu-Mn/Al ₂ O ₃ (imprégnation)		20	1200	21		15000	1Cu-1Mn			195	225	260
Présent travail	Cu-Mn (voie alginate)	7	100	1000	16	100	30000	1Cu-1Mn	40	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	225	255	270

Même s'il est difficile de comparer réellement les performances, ces résultats montrent que l'oxyde mixte cuivre-manganèse (Cu-Mn :1-1) synthétisé par voie alginate permet d'oxyder complètement le toluène à une température (270 °C) comparable et dans certain cas plus faible que les oxydes présents dans la littérature. Toutefois ce résultat n'est qu'un résultat préliminaire qu'il est sans doute possible d'optimiser. En particulier, une masse de catalyseur plus grande permettrait sans doute de diminuer encore la température de conversion totale.

III.V. Conclusion sur le choix du système catalytique

La voie alginate nous a permis de synthétiser avec succès plusieurs oxydes métalliques simples ou mixtes. Ces oxydes ont été caractérisés par les méthodes classiques permettant l'identification des phases cristallines mais aussi les propriétés texturales des matériaux. La voie alginate permet, grâce à la température de calcination relativement basse, d'obtenir des phases cristallines relativement bien dispersées. Les oxydes développent alors des surfaces spécifiques dans la gamme 4-80 m²/g. Un screening dans l'oxydation totale du toluène en phase gaz nous permet de classer des différents oxydes simples de l'oxyde le plus actif au moins actif Mn₃O₄>Co₃O₄>Fe₂O₃/Fe₃O₄>CuO>CeO₂. Cet ordre est relatif aux oxydes obtenus par la même voie de synthèse, voie qui ne permet pas d'assurer les mêmes propriétés texturales aux différents oxydes. L'oxyde de manganèse qui présente la meilleure activité catalytique est celui dont la température du premier pic de réduction est la plus faible, mais c'est aussi celui qui développe la plus grande surface spécifique et les cristallites les plus petits.

Le screening catalytique sur les oxydes mixtes a permis de sélectionner le couple Cu-Mn comme celui présentant la plus grande activité. Dans des conditions de synthèse imposées par la différence d'affinité du cuivre et du manganèse pour l'alginate, la voie alginate permet de préparer la phase mixte Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ responsable de cette bonne activité. La conversion totale du toluène est obtenue pour une température de l'ordre de 270 °C. L'activité remarquable de cet oxyde, supérieure aux oxydes simples respectifs, peut être reliée à sa réductibilité.

Le système Cu-Mn-O est d'ailleurs bien connu depuis 1920 [78, 79] en tant que catalyseur industriel d'oxydation polyvalent et efficace. Historiquement, les mélanges d'oxydes de manganèse et de cuivre ont été étudiés en tant que catalyseurs d'oxydation du CO vers la fin de la Première Guerre mondiale et ont reçu le nom général de "Hopcalites", se référant à l'Université de Johns Hopkins et l'Université de Californie, les alma mater de ses inventeurs [78, 80-82].

Depuis lors, les oxydes mixtes cuivre-manganèse ont été largement étudiés en tant que catalyseurs d'oxydation pour : l'oxydation de CO à la température ambiante [78, 83-87] et à des températures élevées (200-500 °C) aussi bien que pour la combustion d'un large éventail des composés organiques volatils (COV) y compris les hydrocarbures [88-91], hydroxy, halogénures [92, 93] et les composés azotés [94]. Musick et Williams ont classé 35 substances sensibles à la décomposition catalysée par Hopcalite [95].

En raison de ses capacités catalytiques, Hopcalite est toujours un catalyseur de choix en matière de protection respiratoire pour de nombreuses applications, y compris militaires, plongée sous-marine, lutte contre les incendies, l'exploitation minière et l'espace. Des catalyseurs à base d'oxyde de Cu-Mn ont été aussi efficaces dans les réactions telles que la réaction du gaz à l'eau [96-98], la réduction du NO par le CO [99], la décomposition directe du NO [100], l'oxydation sélective de l'ammoniac en N₂ [101] et plus récemment dans le reformage catalytique du méthanol à la vapeur d'eau [102-105], oxy-reformage du méthanol [106], l'oxydation préférentielle du CO [107, 108] ainsi que dans l'oxydation sélective du toluène en acide benzoïque [109] ou en alcool benzylique et benzaldéhyde [110]. Dans l'état réduit les systèmes Cu-Mn ont été utilisés pour la synthèse du méthanol [111] et du DME [112].

III.VI. Références bibliographiques

1. H.Ertesvåg, S.Valla, Biosynthesis and applications of alginates. *Polymer Degradation and Stability* 1998, 59, (1–3), 85-91.
2. A.Haug, B.Larsen, Solubility of Alginate at Low Ph. *Acta Chemica Scandinavica* 1963, 17, (6), 1653-&.
3. G.T.Grant, E.R.Morris, D.A.Rees, P.J.C.Smith, D.Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Letters* 1973, 32, (1), 195-198.
4. O.Smidsrød, G.Skjak-Brlk, Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in Biotechnology* 1990, 8, (0), 71-78.
5. P.Agulhon, De la complexation des cations aux matériaux d'intérêt : les gels ionotropiques d'alginate. *Thèse de doctorat en Sciences Chimiques* 2012.
6. P.Agulhon, M.Robitzer, L.David, F. Quignard, Structural Regime Identification in Ionotropic Alginate Gels: Influence of the Cation Nature and Alginate Structure. *Biomacromolecules* 2012, 13, (1), 215-220.
7. P.Agulhon, V.Markova, M. Robitzer, F. Quignard, T. Mineva, Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units with Divalent Cations from Density Functional Calculations. *Biomacromolecules* 2012, 13, (6), 1899-1907.
8. P.Agulhon, S.Constant, B.Chiche, L. Lartigue, J.Larionova, F.Di Renzo, F.Quignard, Controlled synthesis from alginate gels of cobalt–manganese mixed oxide nanocrystals with peculiar magnetic properties. *Catalysis Today* 2012, 189, (1), 49-54.
9. Y.Monakhova, P.Agulhon, F. Quignard, N. Tanchoux, D.Tichit, New mixed lanthanum- and alkaline-earth cation-containing basic catalysts obtained by an alginate route. *Catalysis Today* 2012, 189, (1), 28-34.
10. C.Lahousse, A.Bernier, P. Grange, B.Delmon, P.Papaefthimiou, T.Ioannides, X.Verykios, Evaluation of gamma-MnO₂ as a VOC removal catalyst: Comparison with a noble metal catalyst. *J. Catal.* 1998, 178, (1), 214-225.
11. G.Avgouropoulos, J.Papavasiliou, T. Tabakova, V.Idakiev, T. Ioannides, A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction. *Chemical Engineering Journal* 2006, 124, (1–3), 41-45.
12. G.A.El-Shobaky, N.R. E. Radwan, M.S. El-Shall, A.M. Turkey, H.M.A.Hassan, The role of method of preparation of CuO–NiO system on its physicochemical surface and catalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 311, (1–3), 161-169.
13. G.Litt, C.Almquist, An investigation of CuO/Fe₂O₃ catalysts for the gas-phase oxidation of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 90, (1–2), 10-17.
14. W.M.Shaheen, A. A.Ali, Thermal solid–solid interaction and physicochemical properties of CuO–Fe₂O₃ system. *International Journal of Inorganic Materials* 2001, 3, (7), 1073-1081.
15. S.C.Kim, W.G.Shim, Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 98, (3–4), 180-185.
16. V.P.Santos, M. F. R. Pereira, J.J.M.Órfão, J.L. Figueiredo, The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 99, (1-2), 353-363.
17. D.Delimaris, T.Ioannides, VOC oxidation over CuO-CeO(2) catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B-Environmental* 2009, 89, (1-2), 295-302.
18. K.Otsuka, Y.Wang, E.Sunada, I.Yamanaka, Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *J. Catal.* 1998, 175, (2), 152-160.
19. N.M.Deraz, A.Al-Arifi, Preparation and physicochemical properties of individual and binary Ni and Ce oxides system. *Polyhedron* 2010, 29, (18), 3277-3282.
20. S.Scirè, S. Minico, C.Crisafulli, C. Satriano, A.Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40, (1), 43-49.
21. N.R.E.Radwan, M. S. El-Shall, H.M.A.Hassan, Synthesis and characterization of nanoparticle Co₃O₄, CuO and NiO catalysts prepared by physical and chemical methods to minimize air pollution. *Applied Catalysis A: General* 2007, 331, (0), 8-18.

22. T.García, B.Solsona, S.H. Taylor, Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 66, (1–2), 92-99.
23. A.Bialas, P.Niebrzydowska, B. Dudek, Z.Piwowarska, L. Chmielarz, M.Michalik, M.Kozak, P.Kuśtrowski, Coprecipitated Co–Al and Cu–Al oxide catalysts for toluene total oxidation. *Catalysis Today* 2011, 176, (1), 413-416.
24. K.Li, H.Wang, Y.Wei, M.Liu, Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation. *Journal of Rare Earths* 2008, 26, (2), 245-249.
25. W.M.Shaheen, Effects of thermal treatment and doping with cobalt and manganese oxides on surface and catalytic properties of ferric oxide. *Materials Chemistry and Physics* 2007, 101, (1), 182-190.
26. S.Minicò, S.Scire, C. Crisafulli, R.Maggiore, S. Galvagno, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 28, (3–4), 245-251.
27. F.G.E.Nogueira, J.H.Lopes, A.C. Silva, R.M.Lago, J.D.Fabris, L.C.A.Oliveira, Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science* 2011, 51, (3), 385-389.
28. R.Horga, F. Di Renzo, F.Quignard, Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases. *Applied Catalysis A: General* 2007, 325, (2), 251-255.
29. Hématite-Fe₂O₃, *International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 00-033-0664*.
30. Magnétite-Fe₃O₄, *international Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 01-071-6336*.
31. Tenorite-CuO, *International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 01-073-6023*.
32. cerianite-CeO₂, *international center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 00-043-1002*.
33. Cobalt-Co₃O₄, *International center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 01-071-0816*.
34. Hausmanite-Mn₃O₄, *international center for Diffraction Data, Powder Diffraction File N° 01-080-0382*.
35. M.H.Kim, K.H.Cho, C.H. Shin, S.E. Kang, S.W. Ham, Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2011, 28, (4), 1139-1143.
36. G.Jacobs, T.K.Das, Y. Zhang, J. Li, G.Racoillet, B.H.Davis, Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2002, 233, (1–2), 263-281.
37. H.Wang, J.L.Ye, Y.Liu, Y.D. Li, Y.N.Qin, Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods. *Catalysis Today* 2007, 129, (3–4), 305-312.
38. D.Terribile, A.Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G.Dolcetti, Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria–zirconia solid solutions. *Catalysis Today* 1999, 47, (1–4), 133-140.
39. G.Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, Kinetic parameters obtained from TPR data for α-Fe₂O₃ and Auα-Fe₂O₃ systems. *Thermochimica Acta* 1997, 291, (1–2), 171-177.
40. S.PalDey, S.gedevanishvili, W.Zhang, F.Rasouli, Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 56, (3), 241-250.
41. M.Badlani, I.E.Wachs, Methanol: A "smart" chemical probe molecule. *Catal. Lett.* 2001, 75, (3-4), 137-149.
42. S.M.Saqer, D.I. Kondarides, X.E.Verykios, Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 103, (3-4), 275-286.
43. S.M.Saqer, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Catalytic activity of supported platinum and metal oxide catalysts for toluene oxidation. *Topics in Catalysis* 2009, 52, (5), 517-527.
44. F.Wyrwalski, J. F.Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70, (1–4), 393-399.

45. F.Wyrwalski, J. F.Lamonier, S. Siffert, L.Gengembre, A.Aboukaïs, Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement. *Catalysis Today* 2007, 119, (1–4), 332-337.
46. D.Delimaris, T.Ioannides, VOC oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 89, (1–2), 295-302.
47. D.Delimaris, T.Ioannides, VOC oxidation over MnO_x–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84, (1–2), 303-312.
48. W.B.Li, W.B.Chu, M.Zhuang, J.Hua, Catalytic oxidation of toluene on Mn–containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. *Catalysis Today* 2004, 93-95, 205-209.
49. W.M.Shaheen, M.M.Selim, Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. *Thermochimica Acta* 1998, 322, (2), 117-128.
50. M.Wojciechowska, W.Przystajko, M.Zieliński, CO oxidation catalysts based on copper and manganese or cobalt oxides supported on MgF₂ and Al₂O₃. *Catalysis Today* 2007, 119, (1-4), 338-341.
51. J.I.Gutiérrez-Ortiz, B.De Rivas, R.López-Fonseca, J.R.González-Velasco, Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 65, (3–4), 191-200.
52. D.Qiao, G.Lu, Y.Guo, Y.Wang, Y.Guo, Effect of water vapor on the CO and CH₄ catalytic oxidation over CeO₂-MO_x (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide. *Journal of Rare Earths* 2010, 28, (5), 742-746.
53. Y.S.Wu, Y.X.Zhang, M.Liu, Z.C.C. Ma, Complete catalytic oxidation of o-xylene over Mn–Ce oxides prepared using a redox-precipitation method. *Catalysis Today* 2010, 153, (3–4), 170-175.
54. W.Xingyi, K.Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 86, (3–4), 166-175.
55. X.Wu, S.liu, D.Weng, F.Lin, R.Ran, MnO_x–CeO₂–Al₂O₃ mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability. *J Hazard Mater* 2011, 187, (1–3), 283-290.
56. D.Yu, Y.Liu, Z.Wu, Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous MnO_x–CeO₂/TiO₂ prepared by sol–gel method. *Catalysis Communications* 2010, 11, (8), 788-791.
57. H.Cao, X.Li, Y.Chen, M.Gong, J. Wang, Effect of loading content of copper oxides on performance of Mn-Cu mixed oxide catalysts for catalytic combustion of benzene. *Journal of Rare Earths* 2012, 30, (9), 871-877.
58. Z.Y.Tian, P.H.Choua Ngamou, V. Vannier, K.Kohse-Höinghaus, N.Bahlawane, Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co–Mn oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 117–118, (0), 125-134.
59. H.Bordeneuve, C.Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R.Smith, E.Suard, A. Rousset, Structural variations and cation distributions in Mn_{3–x}Co_xO₄ (0≤x≤3) dense ceramics using neutron diffraction data. *Solid State Sciences* 2010, 12, (3), 379-386.
60. S.Todorova, H.kolev, J.P. Holgado, G. Kadinov, C.H.Bonev, R.Pereñíguez, A. Caballero, Complete n-hexane oxidation over supported Mn–Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 94, (1-2), 46-54.
61. A.Biabani-Ravandi, M.Rezaei, Z.Fattah, Study of Fe–Co mixed metal oxide nanoparticles in the catalytic low-temperature CO oxidation. *Process Safety and Environmental Protection* 2012, In press.
62. A.Biabani-Ravandi, M.Rezaei, Z.Fattah, Low-Temperature CO oxidation over nanosized Fe–Co mixed oxide catalysts: Effect of calcination temperature and operational conditions. *Chem. Eng. Sci* 2013, 94, 237-244.
63. M.Zimowska, A.Michalik-Zym, R. Janik, T.Machej, J. Gurgul, R.P.Socha, J.Podobiński, E.M.Serwicka, Catalytic combustion of toluene over mixed Cu–Mn oxides. *Catalysis Today* 2007, 119, (1–4), 321-326.
64. F.C.Buciuman, F.Patcas, T. Hahn, A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 1999, 38, (4–6), 563-569.
65. J.Papavasiliou, G.avgouropoulos, T. Ioannides, Steam reforming of methanol over copper–manganese spinel oxide catalysts. *Catalysis Communications* 2005, 6, (7), 497-501.
66. I.Spasoova, M.Khristova, D.Panayotov, D. Mehandjiev, Coprecipitated CuO-MnO_x catalysts for low-temperature CO-NO and CO-NO-O₂ reactions. *J. Catal.* 1999, 185, (1), 43-57.

67. Y.Tanaka, T.T akeguchi, R.Kikuchi, K.Eguchi, Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General* 2005, 279, (1-2), 59-66.
68. P.Weil, M.Bieringer, L.M.D.Cranswick, A. Petric, In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases. *Journal of Materials Science* 2009, 45, (4), 1056-1064.
69. V.H.Vu, J.Belkouch, A.Ould-Dris, B. Taouk, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on manganese and copper oxides supported on titania. *Aiche J.* 2008, 54, (6), 1585-1591.
70. X. Li, I.Wang, Q.Xia, Z.Liu, Z.Li, Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor. *Catalysis Communications* 2011, 14, (1), 15-19.
71. M.R.Morales, B.P.Bardero, L.E. Cadús, Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content. *Fuel* 2008, 87, (7), 1177-1186.
72. M.R.Morales, B. P.Bardero, L.E. Cadus, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* 2006, 67, (3-4), 229-236.
73. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T. Ioannides, Combined steam reforming of methanol over Cu–Mn spinel oxide catalysts. *J. Catal.* 2007, 251, (1), 7-20.
74. V. Georgescu, D.Bombos, R.Scurtu, I.Spasoava, D.Mehandjiev , L.D.Dumitrache, Complete oxidation of harmful organic compounds over alumina supported Cu-Mn mixed oxide catalysts. *REV. CHIM.* 2008, 59, (2), 243-245.
75. M.R.Morales, B.P.Bardero, T. Lopez, A.Moreno, L.E.Cadús, Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation. *Fuel* 2009, 88, (11), 2122-2129.
76. W.B.Li, M.Zhuang, J.X. Wang, Catalytic combustion of toluene on Cu-Mn/MCM-41 catalysts: Influence of calcination temperature and operating conditions on the catalytic activity. *Catalysis Today* 2008, 137, (2–4), 340-344.
77. S.W.Huang, J.C.Lou, Y.C.Lin, Treatment of VOCs with molecular sieve catalysts in regenerative catalytic oxidizer. *J Hazard Mater* 2010, 183, (1–3), 641-647.
78. A.B.Lamb, W.C.ray, J.C.W.Frazer, The removal of carbon monoxide from air. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry-Us* 1920, 12, 213-221.
79. D.R.Merrill, C.C.Scalione, The catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures. *Journal of the American Chemical Society* 1921, 43, (9), 1982-2002.
80. F.G.Keyes, A.B. Lamb. In *Biographical Memoir*, National Academy of Sciences: Washington D.C., 1956.
81. J.S.Rowlinson, The wartime work of Hinshelwood and his colleagues. *Notes and Records of the Royal Society of London* 2004, 58, (2), 161-175.
82. A.D.Bliss, LAMB ARTHUR BECKET - FEBRUARY 25, 1880-MAY 15, 1952. *Journal of the American Chemical Society* 1955, 77, (22), 5773-5780.
83. T.H.Rogers, C.S.Piggot, W.H.Bahlke, J.M.Jennings, , The catalytic oxidation of carbon monoxide.1. *Journal of the American Chemical Society* 1921, 43, (9), [1973]-1982.
84. S.A.Kondrat, T.E.Davies, Z.Zu, P.Boldrin, J.K.Bartley, A.F.Carley, S.H.Taylor, M.J. Rosseinsky, G.J.Hutchings, The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation. *Journal of Catalysis* 2011, 281, (2), 279-289.
85. E.C.Njagi, C.H.Chen, H.Genuino, H.Galindo, H.Huang, S.L.Suib, Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 99, (1-2), 103-110.
86. G.J.Hutchings, A.A.Mirzaei, R.W.Joyner, M.R.H.siddiqui, S.H.Taylor, Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* 1998, 166, (1), 143-152.
87. S.PalDey, S.Gedevanishvili, W.Zhang, F.Rasouli, Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 56, (3), 241-250.
88. H.Chen, X. Tong, Y.Li, Mesoporous Cu–Mn Hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream. *Applied Catalysis A: General* 2009, 370, (1–2), 59-65.

89. X.Li, L.Wang, Q.Xia, Z.Liu, Z. Li, Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor. *Catalysis Communications* 2011, 14, (1), 15-19.
90. W.B.Li, W. B.Chu, M.Zhuang, J.Hua, Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. *Catalysis Today* 2004, 93-95, (0), 205-209.
91. M.Zimowska, A.Michalik-Zym,R. Janik, T.Machej, J.Gurgul,R.P. Socha, J.Podobiński, E.M.Serwicka, Catalytic combustion of toluene over mixed Cu–Mn oxides. *Catalysis Today* 2007, 119, (1-4), 321-326.
92. J.K.Rice, J.R.Wyatt, L.Pasternack, Selective catalytic activity toward hydrofluorocarbon refrigerants in mixed oxides of manganese and copper. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 24, (2), 107-120.
93. V.H.Vu, J.Belkouch, A. Ould-Dris,B.Taouk, Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, (1-3), 758-765.
94. L.S. Puckhaber, H.Cheung, D.L.Cocke, A.Clearfield, Reactivity of copper manganese oxides. *Solid State Ionics* 1989, 32-33, Part 1, (0), 206-213.
95. J.K.Musick, F.W.Williams, Hopcalite Catalyst for Catalytic Oxidation of Gases and Aerosols. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1975, 14, (4), 284-286.
96. Y.Tanaka, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Eguchi, K., Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General* 2005, 279, (1-2), 59-66.
97. K.D.Zhi, Q.S.Liu, Y.G.Zhang, S.He, R.X.He, Effect of precipitator on the texture and activity of copper-manganese mixed oxide catalysts for the water gas shift reaction. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2010, 38, (4), 445-451.
98. D.Mendes, A.Mendes, L.M.Madeira, A.Iulianelli, J.M.Sousa, A.Basile, The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2010, 5, (1), 111-137.
99. I.Spasoava, M.Khristova, D.Panayotov, D.Mehandjiev, Coprecipitated CuO–MnOx Catalysts for Low-Temperature CO–NO and CO–NO–O₂ Reactions. *J. Catal.* 1999, 185, (1), 43-57.
100. I.Spasoava, M.Khristova, N.Nyagolova, D.Mehandjiev, Decomposition of NO over copper-manganese oxide catalysts at room temperature. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Avelino Corma, F. V. M. S. M.; José Luis, G. F., Eds. Elsevier: 2000; Vol. Volume 130, pp 1313-1318.
101. A.Wöllner, F.Lange, H.Schmelz, H. Knözinger,Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia. *Applied Catalysis A: General* 1993, 94, (2), 181-203.
102. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T.Ioannides, Steam reforming of methanol over copper–manganese spinel oxide catalysts. *Catalysis Communications* 2005, 6, (7), 497-501.
103. T.Valdés-Solís, G.Marbán, A.B.Fuertes, Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming. *Catalysis Today* 2006, 116, (3), 354-360.
104. Q.Liu, L.C.Wang, M.Chen, Y.M.Liu, Y.Cao, H.Y.He, K.N.Fan, Waste-free soft reactive grinding synthesis of high-surface-area copper-manganese spinel oxide catalysts highly effective for methanol steam reforming. *Catal. Lett.* 2007, 121, (1-2), 144-150.
105. J.Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T.Ioannides, In situ combustion synthesis of structured Cu–Ce–O and Cu–Mn–O catalysts for the production and purification of hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 66, (3-4), 168-174.
106. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T.Ioannides, Combined steam reforming of methanol over Cu–Mn spinel oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 2007, 251, (1), 7-20.
107. M.Krämer, T.Schmidt, K.Stöwe, W.F.Maier, Structural and catalytic aspects of sol–gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2006, 302, (2), 257-263.
108. T.Valdés-Solís, I.López, G.Marbán, Copper manganite as a catalyst for the PROX reaction. Deactivation studies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35, (5), 1879-1887.
109. X.Q.Li, J.Xu, L.P.Zhou, F.Wang, J.Gao, C.Chen, J.B.Ning, H.Ma, Liquid-phase oxidation of toluene by molecular oxygen over copper manganese oxides. *Catal. Lett.* 2006, 110, (3-4), 255-260.

110. Q.Tang, X.Gong, P.Zhao, Y.Chen, Y.Yang, Copper–manganese oxide catalysts supported on alumina: Physicochemical features and catalytic performances in the aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis A: General* 2010, 389, (1-2), 101-107.
111. K.Omata, G.Ishiguro, M.Yamada, High-throughput screening of heterogeneous catalyst under pressurized conditions - Optimization of Cu-Mn oxide catalyst for methanol synthesis. *Sekiyu Gakkaishi* 2000, 43, (4), 317-319.
112. G.X.Qi, J.H.Fei, X.M.Zheng, Z.Y.Hou, DME Synthesis From CO/H₂ over Cu-Mn/gamma-Al₂O₃ Catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2001, 73, (2), 245-256.

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

CHAPITRE IV : Optimisation du système catalytique

L'étude exploratoire, présentée dans le chapitre III, sur la réactivité des divers matériaux pour l'oxydation totale du toluène en phase gaz a permis d'identifier l'oxyde le plus actif. L'optimisation de la synthèse de cet oxyde, l'influence des conditions opératoires et enfin une étude du vieillissement et du recyclage du catalyseur permettront d'aboutir à un système catalytique optimal. Mais l'intérêt d'une voie de synthèse repose aussi sur la répétabilité et la reproductibilité, ces points font l'objet de la première partie de ce chapitre. L'alginate est un biopolymère, et de ce fait, la variabilité naturelle doit être prise en compte, l'influence du type d'alginate sur l'obtention de l'oxyde y est donc étudiée, ainsi que les effets de la température et de l'atmosphère de calcination. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude du vieillissement du catalyseur, en particulier de la stabilité des propriétés catalytiques, structurales et texturales du catalyseur. Enfin, la dernière partie de ce chapitre relate les tentatives de mise en forme des catalyseurs afin d'aller vers un réacteur structuré. L'influence du pourcentage en alginate et d'une charge en quartz sera discutée.

IV.I. Optimisation de la synthèse de l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

IV.I.1. Répétabilité et reproductibilité de la synthèse de l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Par définition, la répétabilité correspond à l'étroitesse d'accord entre des résultats obtenus dans des conditions spécifiques : les essais sont indépendants et effectués par la même méthode, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même équipement, et pendant un court intervalle de temps. Par ailleurs, les conditions de reproductibilité correspondent également à des essais effectués par la même méthode, mais cette fois dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et/ou utilisant des équipements différents.

Afin de valider la procédure de synthèse de l'oxyde mixte ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), plusieurs synthèses ont été effectuées dans les mêmes conditions : même alginate, utilisation des mêmes sels (chlorure de cuivre + chlorure de manganèse), même quantité synthétisée à chaque fois. Trois synthèses de l'oxyde mixte (numéroté de 1 à 3) ont été effectuées par le même opérateur dans un laps de temps relativement court. L'échantillon N°4 a été synthétisé par un autre opérateur avec les mêmes conditions. Les propriétés texturales des échantillons synthétisés ont été caractérisées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons sont représentées sur la Figure IV- 1.

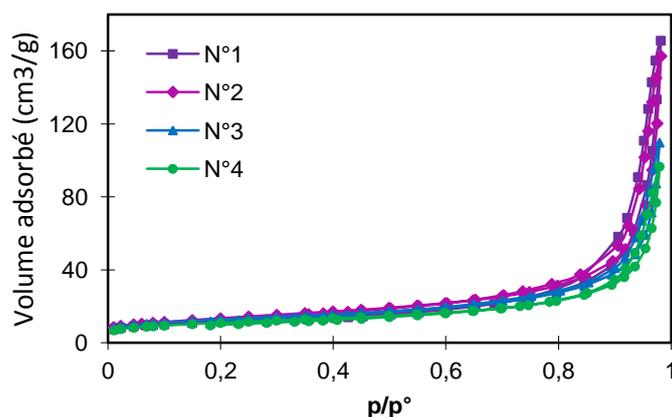


Figure IV- 1 : Isothermes d'adsorption-désorption du diazote des oxydes mixtes : étude de la répétabilité et reproductibilité

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption du diazote des différents solides sont similaires. Les valeurs des surfaces spécifiques (S_{BET}) des différents échantillons sont données sur le Tableau IV-1. Une valeur moyenne de $44 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un écart type de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ peut être calculée. Ainsi la répétabilité et la reproductibilité de la synthèse sont vérifiées et permettent d'obtenir les mêmes propriétés de surface. Les compositions sont identiques d'un solide à autre (Tableau IV-1), la teneur en Mn est de $52 \pm 1 \%$ ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Cu})$).

La Figure IV- 2 représente les diffractogrammes RX des différents échantillons. Par souci de clarté, les différentes courbes sont arbitrairement décalées en ordonnée, mais les intensités relatives sont conservées.

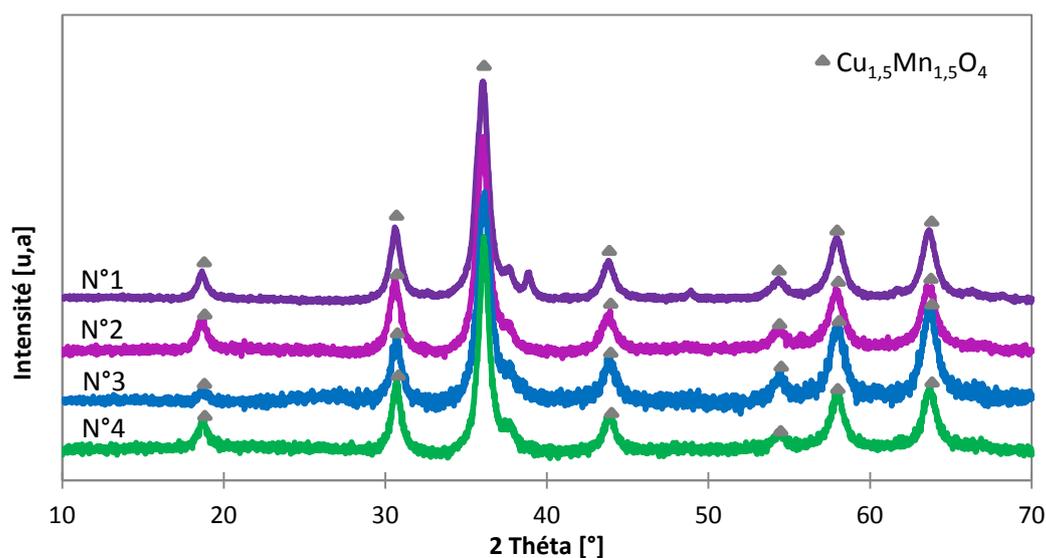


Figure IV- 2 : Diffractogramme des rayons X des oxydes mixtes Cu-Mn : étude de la répétabilité et reproductibilité

Seule la phase mixte de type spinelle $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ est présente. La même taille des cristallites (9-10 nm, Tableau IV-1) est obtenue pour les différents lots.

Tableau IV-1 : Caractérisations des oxydes mixtes Cu-Mn : étude de la répétabilité et reproductibilité

Nom de l'échantillon	N°1	N°2	N°3	N°4
S_{BET} (m^2/g)	42	48	46	39
Taille des cristallites par DRX (nm)	10	9	9	10
%Mn/(Mn+Cu) A.E	52	54	53	53

Les différents lots de synthèse de l'oxyde mixte ont conduit à des solides de composition, de propriétés texturales et structurales similaires, permettant de conclure que la synthèse de l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ par voie alginate est parfaitement répétable et reproductible.

IV.I.2. Influence du type d'alginate

Tous les solides présentés jusqu'à présent ont été synthétisés à partir du même alginate le « 240D », riche en unités mannuronates (33 % G). Afin de mettre en évidence si le type de polysaccharide est déterminant ou s'il est possible de s'affranchir de la variabilité naturelle, deux autres lots ont été sélectionnés, le « 200S », riche en unités guluronates (63 % G) et le « 200DL » riche en G mais avec des longueurs de blocs différents (67 % G). Dans une première partie, sera discutée l'influence du type d'alginate sur les propriétés structurales et texturales des oxydes. Dans une deuxième partie, sera discutée l'activité catalytique de ces matériaux lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz.

Trois lots d'oxydes mixtes cuivre-manganèse ont été synthétisés en suivant exactement les mêmes étapes de synthèses : utilisation des mêmes sels (chlorure de cuivre + chlorure de manganèse), même rapport entre les cations (Cu/Mn : 1/9), même temps de maturation (lors de la gélification), même procédé de séchage (séchage sous vide) et enfin la même quantité synthétisée à chaque fois, seule change la nature de l'alginate. Les synthèses d'oxydes mixtes auront les notations attribuées à l'alginate correspondant : lot 240D pour les solides synthétisés à partir de l'alginate 240D, le lot 200S pour les solides synthétisés à partir l'alginate 200S et enfin le 200DL pour les solides synthétisés à partir l'alginate 200DL. Une analyse thermogravimétrique a été réalisée pour les différents échantillons. Les thermogrammes enregistrés sont représentés sur la Figure IV- 3.

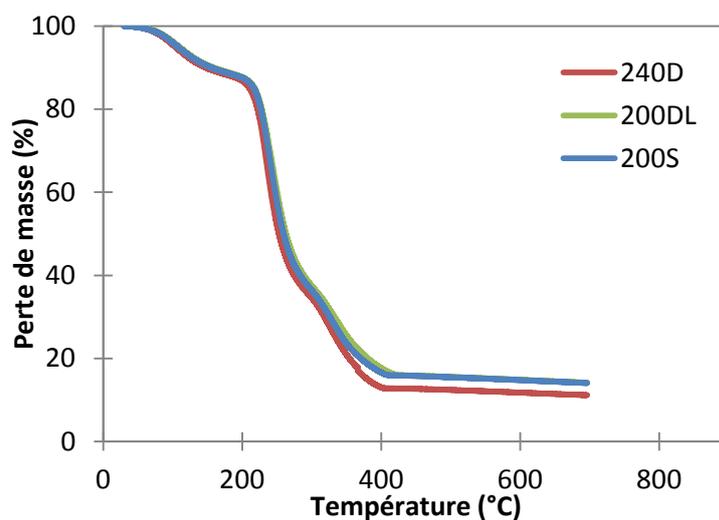


Figure IV- 3 : Thermogrammes des xérogels Cu-Mn préparés avec les différents alginates

Les résultats montrent que, quel que soit l’alginate utilisé, le profil de dégradation thermique est assez similaire. Chacun des profils est constitué par une première perte de masse ($T < 150$ °C) attribuée à l’évaporation d’eau et/ou d’éthanol adsorbés dans les billes et une deuxième perte de masse correspondant à la dégradation de la matrice alginate. La masse résiduelle correspond finalement à l’oxyde métallique. De plus dans les trois cas, la matrice organique est totalement dégradée au-delà de 400 °C et la masse de l’échantillon reste constante. En conséquence, les paramètres de calcination utilisés précédemment (sous air à 450 °C pendant 8h avec une rampe de 3 °C/min) sont toujours valables. La masse résiduelle est plus grande pour les alginates les plus riches en unités guluronates, résultat qui confirme une gélification plus favorable. Les conditions de gélification devraient être optimisées pour chaque alginate, mais l’important, dans cette procédure, est d’aboutir aux mêmes oxydes.

La Figure IV- 4 représente les diffractogrammes DRX des différents oxydes mixtes préparés à partir de différents alginates. Par souci de clarté, les courbes sont arbitrairement décalées en ordonnée, mais les intensités relatives sont conservées.

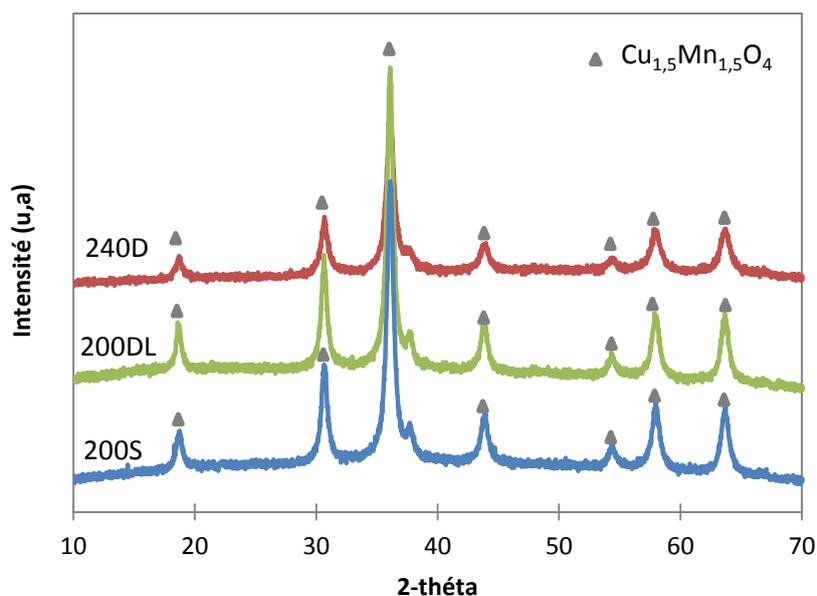


Figure IV- 4 : Diffractogrammes des rayons X des oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginates

Dans les trois échantillons, la seule phase cristalline présente est la phase mixte de type spinelle $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. La taille moyenne des cristallites est du même ordre (11 ± 2 nm), les alginates riches en unités G (200S et le 200DL) conduisent à des cristallites de taille plus grandes que celle de l'oxyde synthétisé à partir de l'alginate 240D riche en unités M (Tableau IV-2).

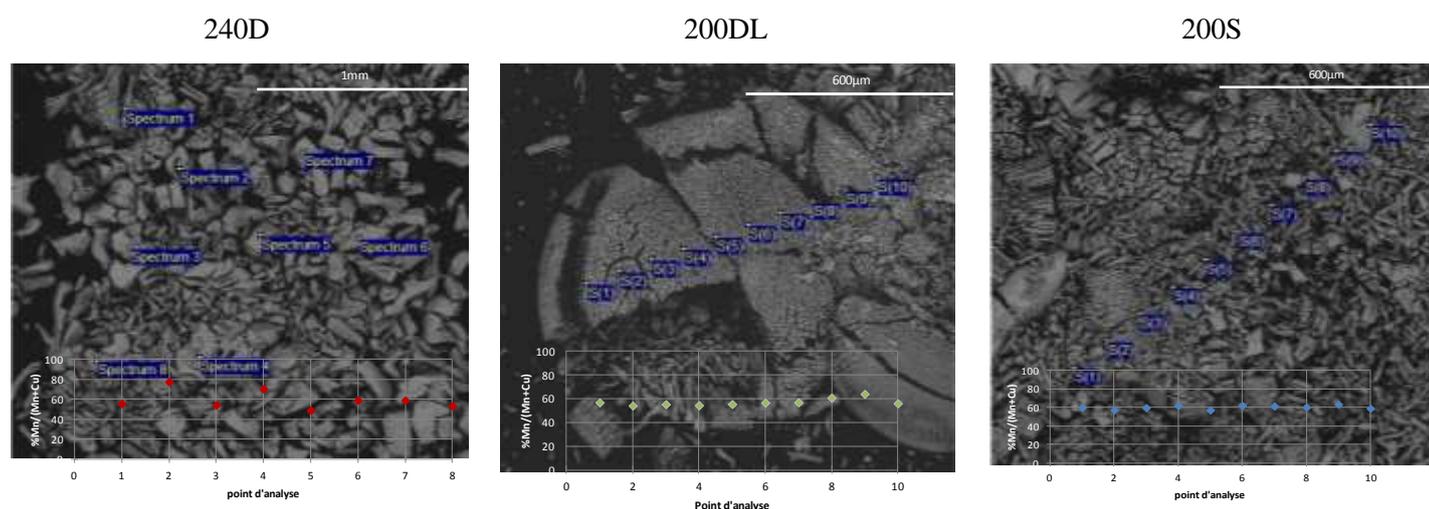


Figure IV- 5 : Image des différents points d'analyse EDS pour les oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginates

La dispersion des métaux dans les différents échantillons est homogène et converge vers une valeur moyenne (Tableau IV-2) de l'ordre de 60% en manganèse quel que soit le type d'alginate. Afin de déterminer la quantité de chaque métal dans les oxydes avec plus de

précision, une analyse élémentaire de composition a été effectuée (l'analyse élémentaire est plus précise et donne une image de la composition globale d'un échantillon sur une dizaine de milligrammes). Les différents résultats de composition sont aussi résumés sur le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Caractérisations des oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginates

Nom de l'échantillon	240D	200DL	200S
Caractéristique de l'alginate			
% unités guluronates	33	50	63
S_{BET} (m ² /g)	39	55	45
Taille des cristallites (nm)	10	13	12
%Mn/(Mn+Cu) : EDS	61	57	61
%Mn/(Mn+Cu) : A.E	56	53	54
Consommation d'H ₂ (mmole/g d'oxyde)	11.13	8.42	9.87

La composition finale des solides obtenus est très similaire, et donne un rapport molaire entre le cuivre et le manganèse de Cu/Mn : 1/1 quel que soit le type d'alginate. Ce rapport molaire est en accord avec les résultats DRX qui montrent la présence unique de la phase mixte Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄. En termes de propriétés texturales, les valeurs des surfaces spécifiques, obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption du diazote à -196 °C (Figure IV- 6) se situent dans la gamme de 40 à 55 m²/g (Tableau IV-2).

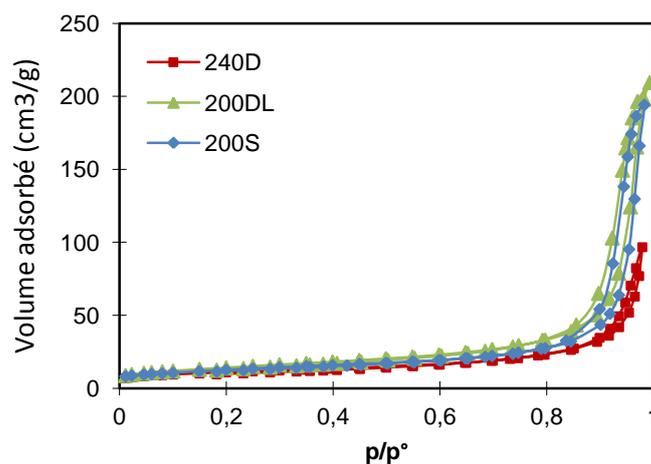


Figure IV- 6 : Isothermes d'adsorption-désorption du diazote des oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginates

Ainsi les trois oxydes synthétisés avec la même voie de synthèse, séchés avec le même procédé (séchage sous vide) et ayant subi le même traitement thermique (calcination sous air

à 450 °C) présentent des propriétés texturales similaires malgré une différence de précurseur alginate.

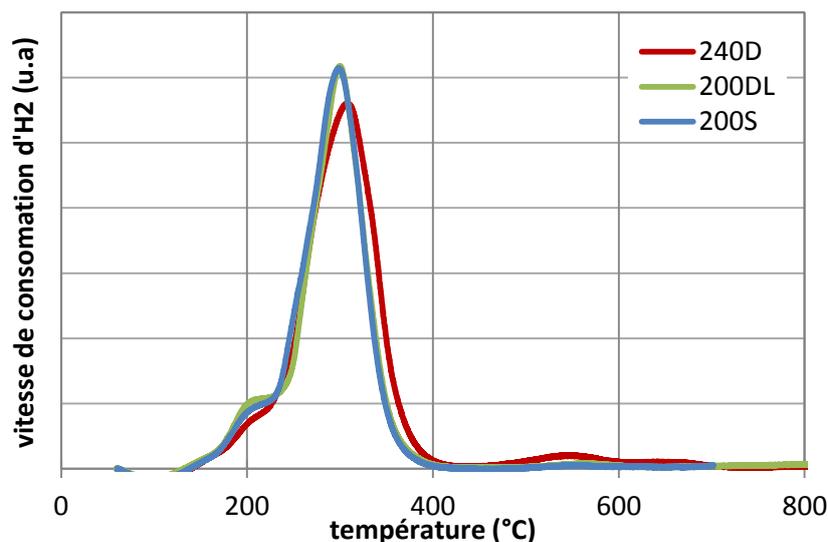


Figure IV- 7 : Profils TPR des oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginate

Les profils de réduction (Figure IV- 7) sont similaires pour les trois solides. Pour chacun des solides, deux pics de réduction sont clairement identifiables. Le sommet du premier pic se trouve à 210 °C pour les alginate 200S et 240DL et légèrement décalé à 220 °C pour le 240D. Le sommet du deuxième pic à 290 °C et sont attribués à la réduction combinée des oxydes de cuivre et de manganèse présents dans la phase mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [1].

La quantité d'hydrogène consommée par chaque oxyde rapportée à la masse de solide est donnée dans le Tableau IV-2. Les solides présentent une consommation en hydrogène très similaire avec un maximum de consommation attribué au solide préparé à partir de l'alginate 240D. De ce fait, quel que soit le type d'alginate utilisé, les oxydes métalliques obtenus sont parfaitement réductibles.

La Figure IV- 8 représente les clichés MET des oxydes Cu-Mn préparés à partir de différents alginate. Il est possible de constater que la taille des cristaux des trois échantillons est comprise entre 10 et 20 nm ce qui corrobore les résultats obtenus par DRX (Tableau IV-2) donnant une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 10 nm.

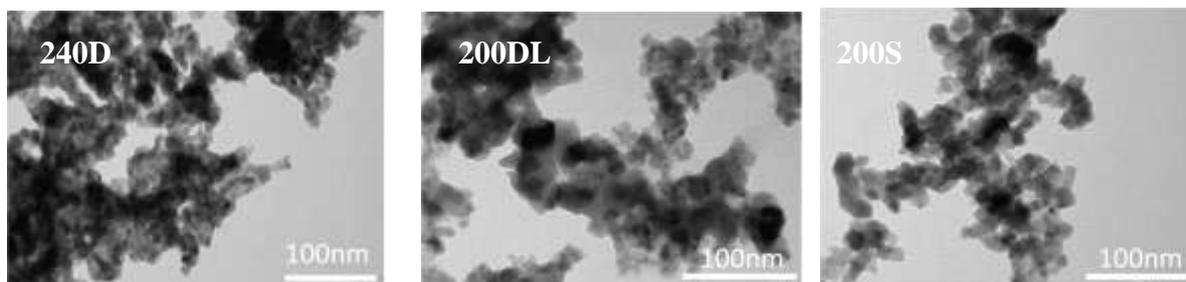


Figure IV- 8 : Images MET des oxydes Cu-Mn préparés avec différents alginates

Les oxydes synthétisés à partir de différents alginates sont très actifs lors de l'oxydation totale de toluène en phase gaz. Les trois solides montrent une activité équivalente, permettant de convertir totalement le toluène à 270 °C (Figure IV- 9).

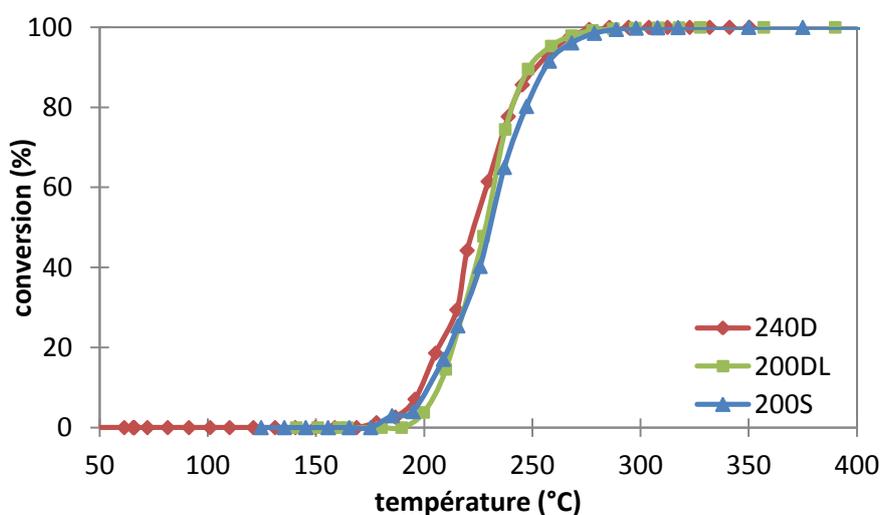


Figure IV- 9 : Conversion du toluène en fonction de la température des oxydes mixtes Cu-Mn préparés avec différents alginates

En conclusion, la voie alginate permet, quel que soit le type d'alginate, d'obtenir des oxydes métalliques très similaires. Les petites différences observées sur les propriétés texturales, taille de particules et réductibilité, sont sans impact sur leurs performances catalytiques. Ainsi, il est possible de s'affranchir de la variabilité naturelle des alginates.

IV.I.3. Influence de la température de calcination

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination des précurseurs sur la structure de l'oxyde et sur l'activité catalytique lors de l'oxydation du toluène, le même lot de précurseur préparé par co-gélification de composition % Mn/(Mn+Cu) = 50 a été calciné aux différentes températures suivantes: 300, 350, 400, 450 et 500 °C. Les diffractogrammes (DRX) des oxydes obtenus à ces températures sont donnés en Figure IV- 10 (par souci de clarté, les différentes courbes sont arbitrairement décalées en ordonnée, mais les intensités relatives sont conservées). Les phases cristallines présentes dans chaque solide ainsi qu'une estimation de la composition de chaque solide sont regroupées dans le Tableau IV-3.

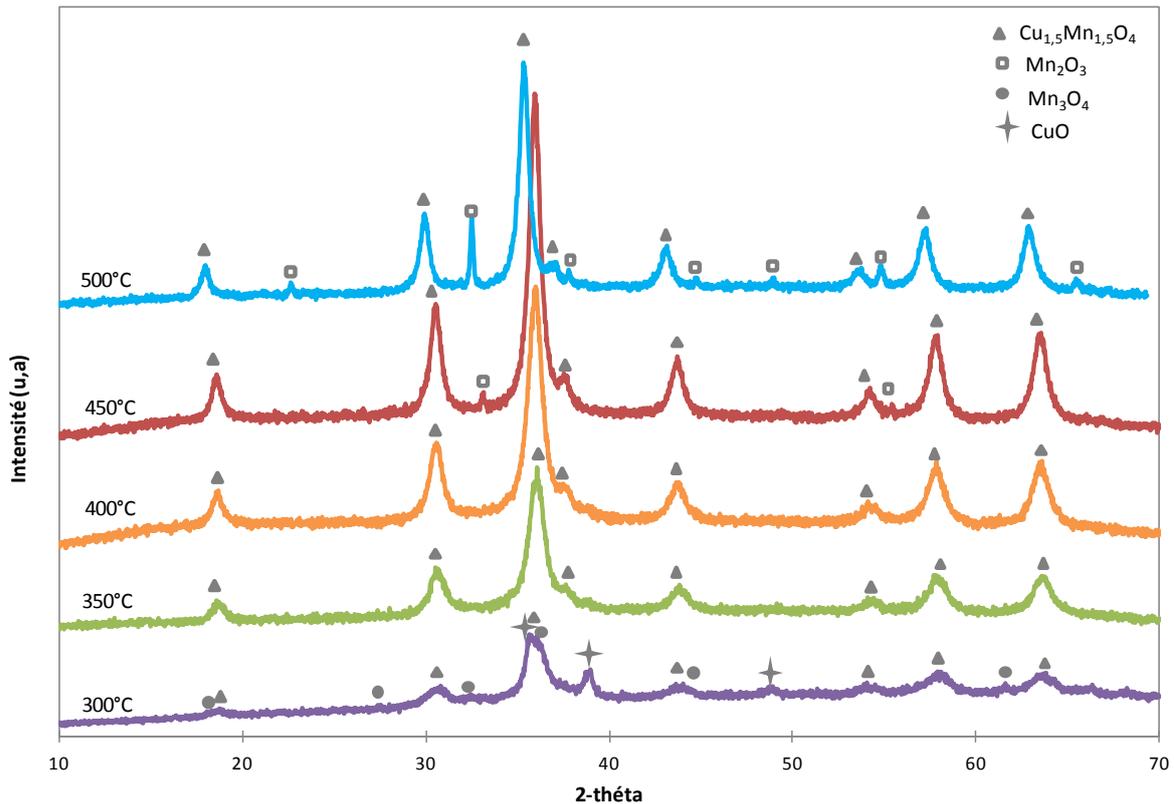


Figure IV- 10 : Diffractogrammes DRX des oxydes dans le système Cu-Mn-O calcinés à différentes températures

Lorsque la température de calcination est relativement faible (300 °C) le solide est constitué d'un mélange de trois phases ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Mn_3O_4 et CuO). Au delà de 300 °C, l'oxyde adopte uniquement la structure de type spinelle $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Pour une température de calcination de 500 °C, un mélange de deux phases ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Mn_2O_3) est observé avec une présence très majoritaire de la phase spinelle (97 %). La phase spinelle est déjà présente à 300 °C et est majoritaire par rapport aux autres phases existantes. Elle devient unique seulement à partir de 350 °C et le reste jusqu'à une température de calcination de 500 °C.

Ces résultats sont comparés avec le diagramme de phase Cu-Mn-O (Figure IV- 11) établi par Wei et al. [2], à l'aide du logiciel FactSage (basé sur des données thermodynamiques) sur la base d'analyse DRX en température et diffraction des neutrons. Ils y ont aussi reporté quelques résultats issus de la littérature, principalement pour des températures élevées. Dans la composition qui nous intéresse, $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Mn} = 0,5$, la structure de l'oxyde varie en fonction de la température. Dans un intervalle 350-550 °C, l'oxyde peut être constitué uniquement d'une phase spinelle, en dehors de cet intervalle, deux phases coexistent.

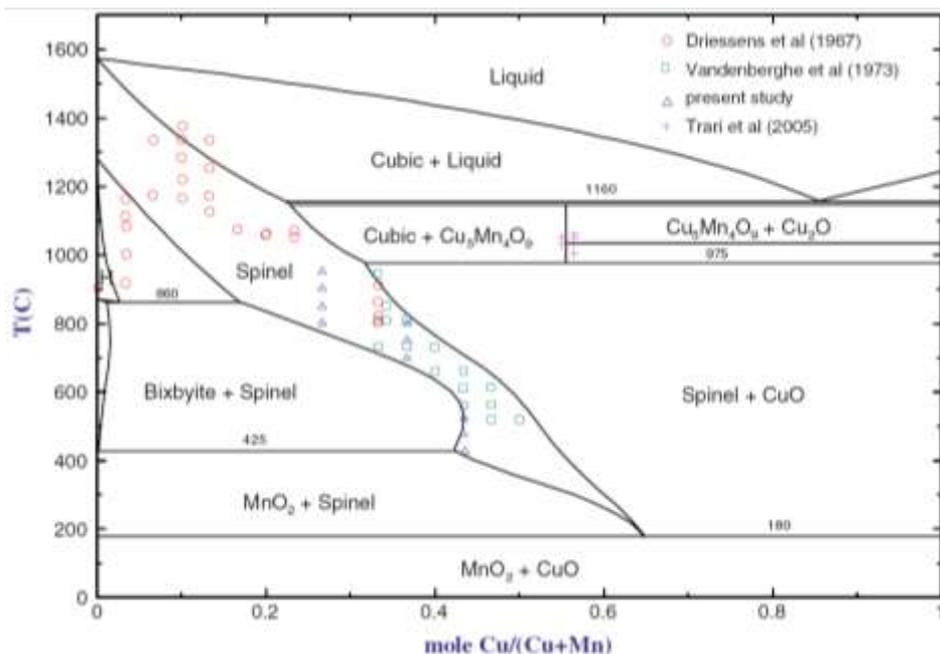


Figure IV- 11: Diagramme de phase Cu-Mn-O [2]

Les structures obtenues pour les solides synthétisés par voie alginate sont en accord avec le diagramme de phases, à l'exception du solide calciné à 300 °C composé des trois phases $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Mn_3O_4 et CuO .

Ainsi la voie alginate permet de former la phase spinelle à partir de 300 °C au coté des phases Mn_3O_4 et CuO mais nécessite une température plus élevée pour que cette dernière soit unique. Le Tableau IV-3 regroupe les différentes données de caractérisation des oxydes calcinés aux différentes températures.

Tableau IV-3 : Caractérisations des oxydes mixtes dans le système Cu-Mn-O calcinés à différentes températures

Température de calcination	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Phase cristalline	42 % $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ 28 % Mn_3O_4 30 % CuO	$\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	97 % $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ 3 % Mn_2O_3
Taille des cristallites de $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (nm)	8	8	9	10	12
Consommation d' H_2 (mmole/g d'oxyde)	9,91	9,98	11,21	11,13	10,02
S_{BET} (m^2/g)	60	75	46	39	38

La taille des cristallites de la phase spinelle de type $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ augmente de l'ordre de 20 % (de 8 à 10 nm) lorsque la température de calcination passe de 350 à 450 °C. Il en découle cependant une baisse considérable (50 %) de la surface spécifique passant de 75 à 39 m^2/g .

La Figure IV- 12 regroupe les images MEB des oxydes calcinés sous air à différentes températures.

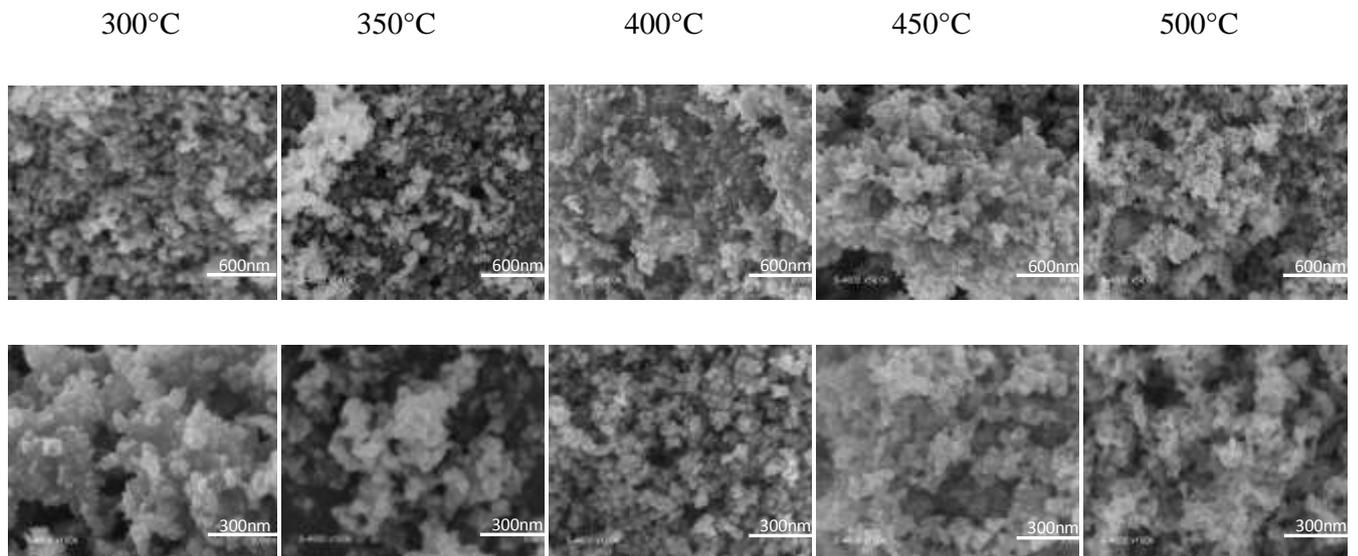


Figure IV- 12 : Clichés MEB des oxydes mixtes Cu-Mn calciné à différentes températures

Les images MEB montrent la présence d'agrégats de cristallites. A faible température, les particules sont plutôt bien dispersées sous la forme de petits agrégats. Ces derniers augmentent en fonction de la température de calcination. Ces résultats sont accord avec les résultats obtenus par analyse DRX.

Les profils de réduction des oxydes calcinés aux différentes températures sont donnés en Figure IV- 13.

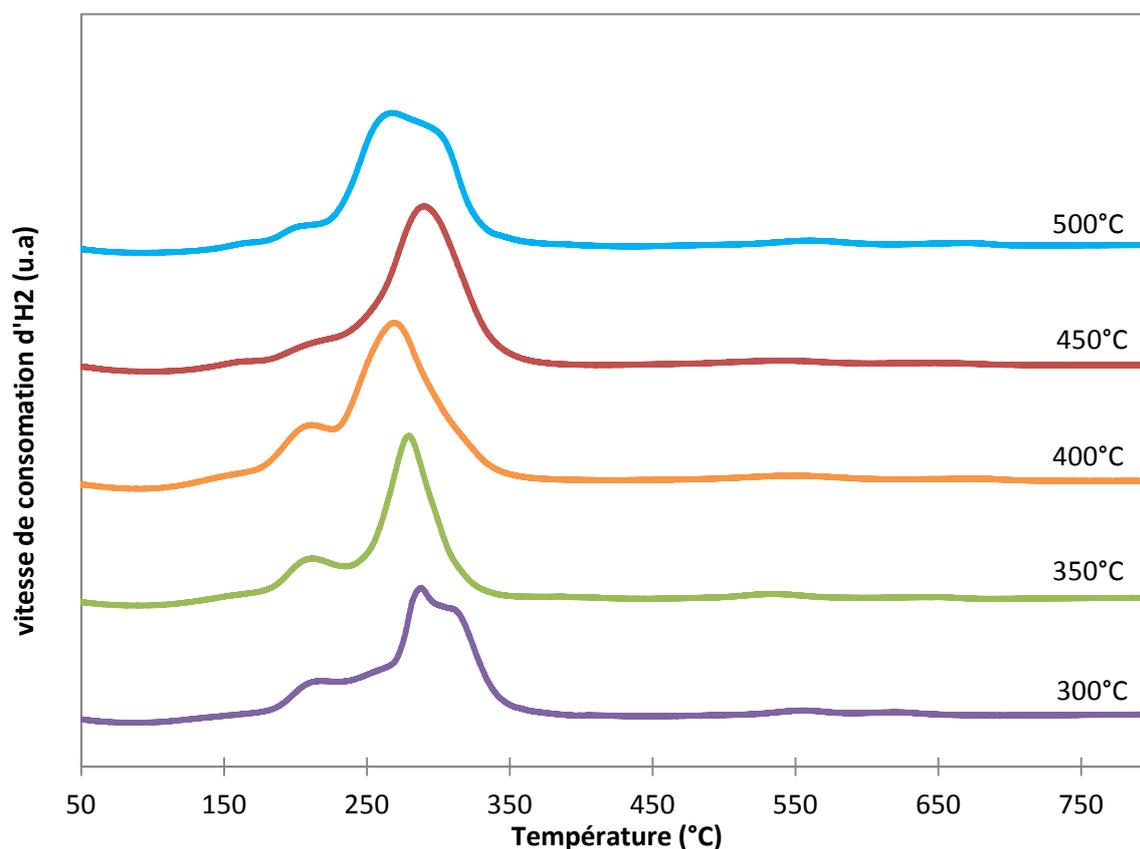


Figure IV- 13 : Profil TPR des oxydes mixtes calcinés à différentes températures

Tous les solides présentent deux pics de réduction clairement identifiables. Le sommet du premier pic se trouve à 210 °C et le sommet du deuxième pic à 290 °C pour les solides calcinés au delà de 350 °C. Pour les solides calcinés à 300 °C et 500°C, trois pics de réduction sont identifiable. Deux pics attribués à la réduction de la phase spinelle et le troisième est sans doute attribué à la réduction des phases (CuO, Mn₂O₃ et Mn₃O₄) présente dans ces solides qui sont réductibles à des températures plus hautes (voir chapitre III).

Les différentes caractérisations ont permis de démontrer l'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales et texturales des oxydes. Les différents solides ont été testés lors de l'oxydation catalytique de toluène en phase gaz. La Figure IV- 14 représente la conversion du toluène en fonction de la température catalysée par des oxydes calcinés aux différentes températures.

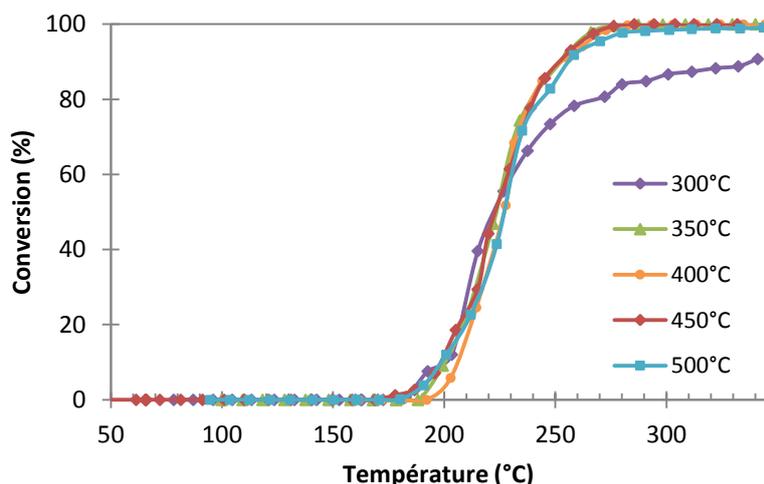


Figure IV- 14 : Conversion du toluène en fonction de la température de l'oxyde mixte Cu-Mn calciné à différentes températures

Les oxydes calcinés aux températures supérieures à 350 °C montrent une activité similaire et permettent de convertir totalement le toluène à une température de 270 °C. La composition du solide calciné à 300 °C, mélange de plusieurs phases ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, Mn_3O_4 et CuO), permet d'expliquer l'activité moindre de ce dernier.

En conclusion, la voie alginate permet d'obtenir l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, actif en oxydation catalytique du toluène, à une température de calcination comprise entre 350 et 500 °C.

IV.I.4. Influence de l'atmosphère de traitement thermique

Le traitement thermique a été effectué sous azote, de façon à étudier les effets de l'absence d'oxygène. Une partie du lot d'alginate préparé par co-gélification (composition $\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Cu}) = 50$) a subi un traitement thermique sous azote à 450 °C pendant 8 h. L'échantillon après pyrolyse est nommé CuMnP. Ce dernier a été caractérisé et évalué lors de l'oxydation catalytique du toluène en phase gaz.

La Figure IV- 15 représente la proportion de manganèse correspondant aux différents points d'analyse EDS de l'échantillon cuivre-manganèse pyrolysé.

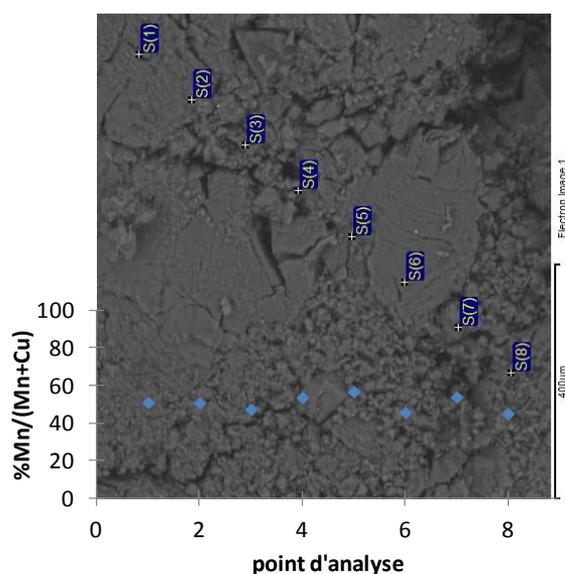


Figure IV- 15 : Image des différents points d'analyse EDS du solide (CuMnP) obtenu par la pyrolyse sous N_2 du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn = 1/1

Ces résultats révèlent une dispersion homogène des métaux dans la bille. Les différents points d'analyse convergent vers une valeur moyenne de 50 % en manganèse. Ainsi, le solide formé après traitement thermique sous azote (450 °C) montre une composition similaire au solide calciné à la même température sous air.

La diffraction des rayons X (Figure IV- 16) permet de détecter une seule phase cristalline attribuée à l'oxyde de cuivre de type Cu_2O .

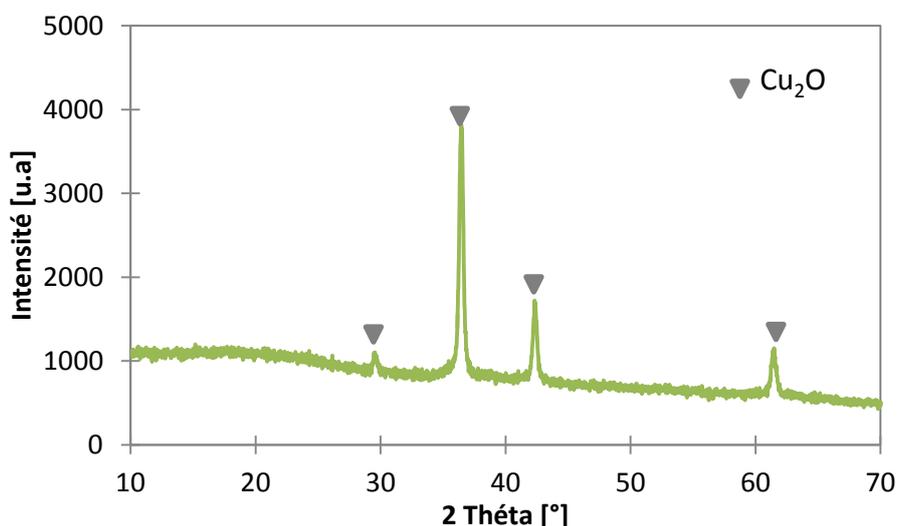


Figure IV- 16 : Diffractogramme des rayons X du solide (CuMnP) obtenu par la pyrolyse sous N_2 du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn = 1/1

Cependant, les analyses de composition ont montré la présence de manganèse (50 % Mn) dans l'échantillon. L'absence de phase attribuée au manganèse peut être expliquée par la

formation d'une phase d'oxyde de Mn peu cristalline [3] et non détectable par DRX et/ou par l'intégration de Mn dans la structure de Cu₂O. Le Tableau IV-4, regroupe les différentes caractéristiques structurales et texturales de CuMnP. Le solide ne contient pas de carbone (inférieur à la limite de détection).

Tableau IV-4 : Caractéristiques physico-chimiques du solide (CuMnP) obtenu par la pyrolyse sous N₂ du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn =1/1 en comparaison avec l'oxyde calciné à 450 °C

Traitement thermique	calcination	pyrolyse
Phases cristallines (DRX)	Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	Cu ₂ O
S _{BET} (m ² /g)	39	245
Taille des cristallites (nm)	10	25
%Mn/(Mn+Cu) : EDS	61	50.4
%Mn/(Mn+Cu) : A.E	56	/
Consommation d'H ₂ (mmole/g d'oxyde)	11,13	0,0362
Consommation théorique d'H ₂ (mmole/g d'oxyde)	9,3	7

L'échantillon CuMnP ayant subi un traitement thermique sous azote à 450 °C (pyrolysé) présente une surface spécifique (S_{BET}) de l'ordre de 245 m²/g, 6 fois supérieure à celle attribuée au solide calciné à la même température. Cependant, la surface obtenue est attribuée à la porosité interparticulaire due à la présence d'hystérèse à P/P₀ > 0.8 sur l'isotherme d'adsorption-désorption du diazote non présentée ici.

Les analyses TPR effectuées sur les oxydes ayant subi un traitement thermique à 450 °C sous air ou sous azote sont représentées sur la Figure IV- 17. Par souci de clarté la courbe attribuée à l'oxyde calciné a été divisée par un facteur 100 afin de pouvoir les afficher sur la même figure. La quantité d'hydrogène consommée est donnée dans le Tableau IV-4.

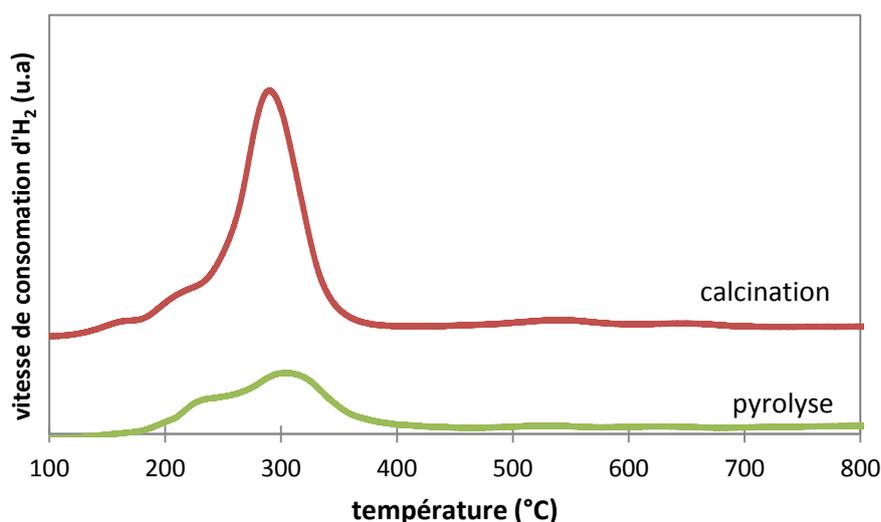
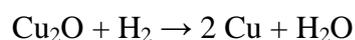


Figure IV- 17 : Comparaison des profils TPR des solides pyrolysé et calciné à 450°C, obtenus à partir du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn = 1/1

Le profil de réduction du solide pyrolysé commence à une température légèrement plus basse que l'échantillon calciné (environ 200 °C) et présente deux pics entre 230 °C et 300 °C (Figure IV- 17). La DRX montre la présence de la phase Cu_2O permettant d'attribuer le profil TPR à la réduction de Cu^+ présent en cuivre métallique. D'un autre coté pour le manganèse, il est possible de considérer qu'il est déjà à l'état réduit ou à l'état cationique non réductible dans l'échantillon pyrolysé.

Afin de comparer la consommation d'hydrogène des solides calcinés et pyrolysés la consommation d' H_2 estimée par analyse TPR est comparée à la consommation théorique.

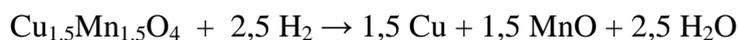
Dans le cas du solide pyrolysé, l'analyse DRX montre la présence de la phase Cu_2O , la réduction complète de cette dernière s'effectue comme suit :



Pour un gramme d'oxyde Cu_2O la consommation théorique d' H_2 est de 7 mmol, alors que l'analyse TPR estime une consommation d' H_2 de 0,0363 mmol ce qui correspond plus à une masse de 5,2 mg.

Cette différence permet d'émettre l'hypothèse que seul le cuivre cristallin présent dans le solide pyrolysé est réduit en cuivre métallique et que les cations présents dans le solide (Cu^{2+} et Mn^{2+}) ne sont pas facilement réductibles et donc stables dans ces conditions.

Dans le cas du solide calciné composé uniquement de la phase spinelle $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, la réduction complète de cette phase spinelle s'effectue selon la réaction :



Pour un gramme d'oxyde $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ il y a 6.2 mmol de Cu^{2+} et 6.2 mmol de Mn^{3+} , avec l'hypothèse simplifiée que Cu^{2+} et Mn^{3+} sont les seuls cations présents dans le système. Le bilan de consommation de H_2 pour 1 g de $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ est donné dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Estimation théorique de la quantité d'hydrogène consommé par l'oxyde $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

	Nombre de moles (mmol)	Réaction	Nombre de moles d' H_2 théorique consommées (mmole/g d'oxyde)
Cu^{2+}	6.2	$(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0)$	6,2
Mn^{3+}	6.2	$(\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+})$	3,1
Total			9,3

Ainsi la quantité théorique est 9,3 mmol d' H_2 consommé par g de $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. La valeur de 9,3 mmol est inférieure à celle donnée dans le Tableau IV-5 (11,13 mmol). Cette différence peut être expliquée soit par (1) la présence d'autres degrés d'oxydation des cations dans le système soit par (2) un léger excès du Mn présent dans le système. Les deux possibilités sont à analyser.

- (1) Martin et al. ont étudié la valence et la distribution des cations dans la spinelle $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ [4] et montrent qu'elle dépend fortement de la composition, température et conditions de préparation. En principe la structure spinelle $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ peut exister entre Mn_3O_4 et MnCu_2O_4 à condition que l'électroneutralité soit maintenue par la balance entre les valences des cations parmi Cu^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les sites octaédriques et tétraédriques de la spinelle. Par exemple, Martin et al. [4] ont trouvé que pour $x = 1,28$ à 800 K, la valence et la distribution des cations sont : $(\text{Cu}^{+}_{0,09}\text{Cu}^{2+}_{0,68}\text{Mn}^{2+}_{0,23})[\text{Cu}^{2+}_{0,51}\text{Mn}^{3+}_{0,89}\text{Mn}^{4+}_{0,6}]\text{O}_4$. Cette stœchiométrie correspondrait à la consommation de 9,4 mmol H_2/g d'oxyde pour la réduction en Cu et MnO ce qui est légèrement supérieur ($\sim 5\%$) aux valeurs obtenues avec l'hypothèse que seul Cu^{2+} et Mn^{3+} existent (8,9 mmol H_2/g d'oxyde pour $x = 1,28$).
- (2) L'analyse élémentaire (Tableau IV-4) pour ce solide indique un léger excès du Mn présent dans le système avec $\% \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Cu}) = 56$. Ceci peut se traduire soit par l'intégration d'excès de Mn dans la structure du $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 1,32$ soit par la présence de $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ coexistant avec une seconde phase d'oxyde de Mn en

quantité non détectable par DRX (limite de détection $\sim 3\%$). Selon le diagramme de phases cela pourrait être Mn_2O_3 ou MnO_2 . Pour le $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 1,32$ la consommation d' H_2 théorique est de $8,9 \text{ mmol H}_2/\text{g}$ d'oxyde (si seul Cu^{2+} et Mn^{3+} existent). La présence du Mn^{4+} dans la structure devrait augmenter la consommation d' H_2 , comme montré dans le point (1). D'autre part la présence de Mn^{4+} sous forme de MnO_2 l'augmenterait aussi. En supposant un excès de Mn de 6% (56-50) sous forme de MnO_2 , on devrait obtenir une augmentation de la consommation d' H_2 de 6% également.

En conclusion, les deux facteurs peuvent jouer un rôle sur la quantité d' H_2 consommée pour réduire l'oxyde. Cependant, sans la connaissance de la valence des cations au sein du système il est impossible d'attribuer avec précision la consommation d' H_2 par la TPR. Des analyses supplémentaires (XPS) seront nécessaires pour déterminer les degrés d'oxydation exacts des cations dans l'oxyde.

La morphologie de l'échantillon pyrolysé a été observée dans un premier temps par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour plus de détails, une analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a aussi été effectuée. La Figure IV- 18 regroupe les images MEB et MET du solide pyrolysé.

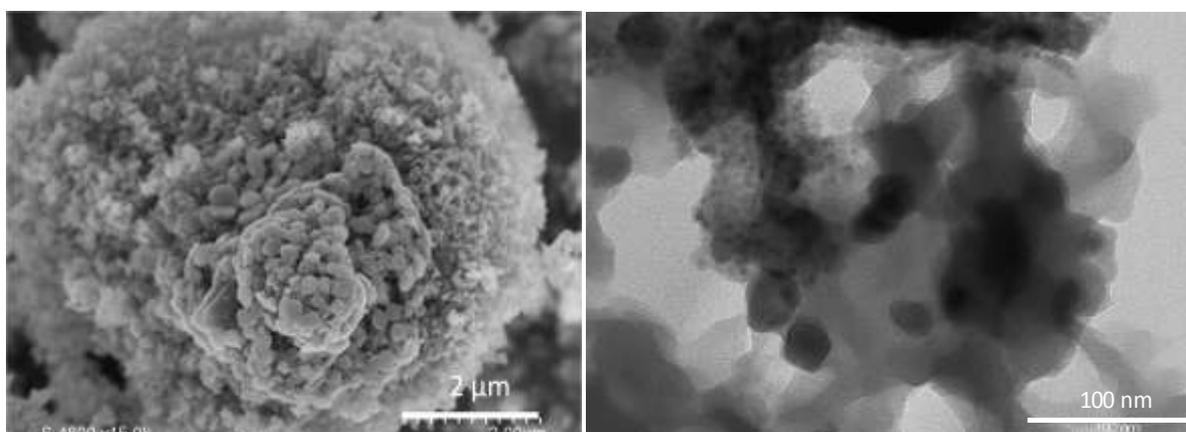


Figure IV- 18 : Image MEB (à gauche) et MET (à droite) du solide (CuMnP) obtenu par la pyrolyse sous N_2 du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn = 1/1

Ces différentes analyses (MEB et MET) permettent d'observer d'une manière qualitative, les formes et les cristaux du solide étudié. L'image MEB montre un réseau fibrillaire moins bien défini que celui observé pour le solide calciné avec la présence d'agrégats.

D'après l'image MET, il est possible d'identifier deux groupes de particules. Le premier, constitué de particules de tailles comprises entre 20 et 30 nm en accord avec les résultats

DRX (taille des cristallites : 25 nm) et un deuxième groupe de particules, de plus petite taille, attribuées au manganèse (non identifiable par DRX).

Les différentes caractérisations ont montré des différences notables entre le solide calciné et le solide pyrolysé. Il est donc nécessaire de vérifier si ces différences de structures et de textures ont une influence sur l'activité catalytique.

La conversion du toluène en fonction de la température pour les deux solides préparés par la voie alginate, mais ayant subi un traitement thermique à 450 °C sous différentes atmosphères est présentée sur la Figure IV- 19. La réaction s'effectue avec une concentration en réactif (toluène) de 1000 ppm, un débit total de gaz de 100 ml/min et 132 mg de catalyseur (5 % d'oxyde/quartz). Pour chacun des solides testés, le seul produit de réaction était le CO₂ et pas d'autres produits carbonés n'ont été observés.

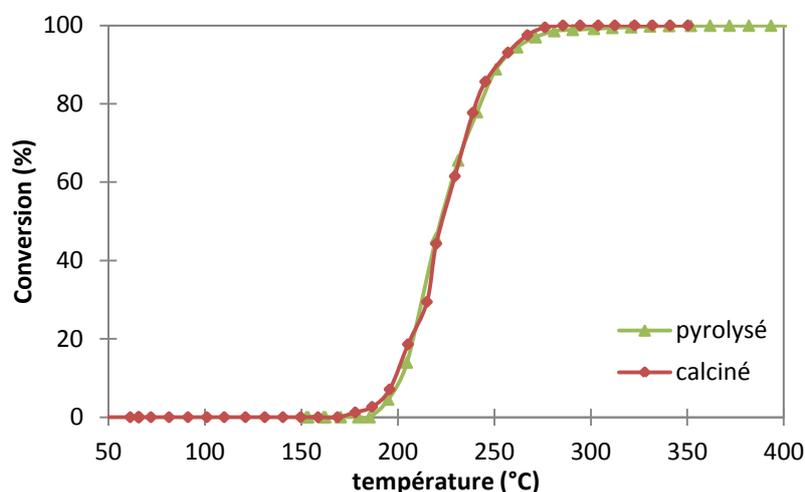


Figure IV- 19 : Conversion du toluène en fonction de la température du solide pyrolysé et calciné à 450°C, obtenus à partir du précurseur alginate avec un rapport Cu/Mn = 1/1

Les profils de conversion sont similaires pour les deux catalyseurs (Figure IV- 19). Malgré l'absence de la phase spinelle (Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄), le solide pyrolysé s'est révélé aussi actif que le solide calciné constitué uniquement de la phase mixte de type spinelle Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ considérée comme responsable de l'activité catalytique de ce dernier. Dans le cas du solide pyrolysé, la très grande surface spécifique peut suffire à expliquer la réactivité observée. Si on compare l'activité spécifique (activité/surface spécifique) des oxydes calcinée et pyrolysé, l'oxyde calciné présente une activité spécifique supérieure à celle de l'oxyde pyrolysé.

En conclusion, les oxydes de composition Cu/Mn = 1/1, préparés par voie alginate ayant subi un traitement thermique sous air ou sous azote, permettent de convertir totalement le toluène pour une température de l'ordre 270 °C.

IV.II. Etude du vieillissement des catalyseurs à température constante

IV.II.1. Etude de la durée de vie du catalyseur

La durée de vie du catalyseur est étudiée afin de déterminer si le catalyseur se désactive au cours d'une utilisation prolongée. La réaction s'effectue en isotherme avec comme catalyseur l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. La concentration en toluène est de 1000 ppm et le débit total de gaz est de 100 ml/min. L'étude de durée de vie d'un catalyseur nécessite une température conduisant à une conversion inférieure à 90% afin de vérifier que l'adsorption de toluène et par conséquent la formation de coke sur la surface du catalyseur a lieu ou pas ce qui induirait une désactivation du catalyseur [5]. Le test de durée de vie a été réalisé, sur un temps de réaction de 75 h, dans les conditions où la conversion est de 60 % ce qui implique une température de réaction de 225 °C (Figure IV- 20).

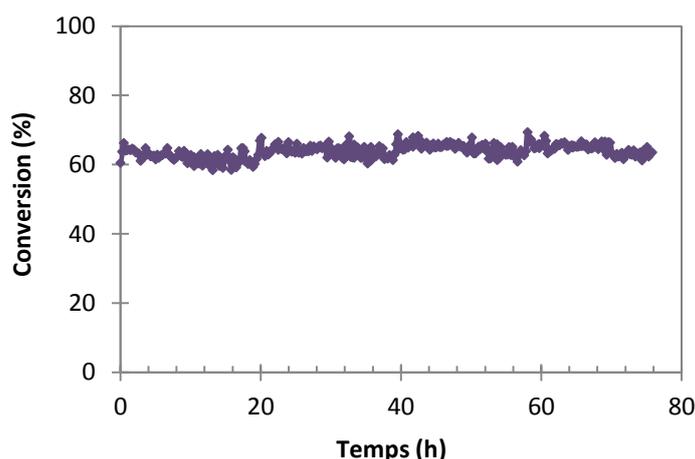


Figure IV- 20 : Conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ à 225°C

La conversion reste stable en fonction du temps : sans désactivation apparente sur les 75 h de fonctionnement. Cette stabilité de la spinelle est une caractéristique connue, mais dépend quand même de la réaction étudiée. Molares et al. [6] l'ont décrit, lors de l'oxydation catalytique d'éthanol à 180 °C. Même sous des conditions extrêmes, en présence d'eau et de dioxyde de carbone, le catalyseur reste stable en fonction du temps. Par contre, lors de la conversion du CO à 250 °C, Xiau et al [7] ont observé une désactivation de 12 % après 60 h de fonctionnement . Pour que le catalyseur soit plus stable (désactivation de 4,3 %) il a été nécessaire de le doper au zirconium (5 % en poids). En conclusion, l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ synthétisé par voie alginate, a non seulement une excellente activité catalytique

(il permet une conversion de 100 % à 270 °C) mais aussi une bonne stabilité lors de l'oxydation catalytique du toluène dans les conditions étudiées sans besoin d'additif.

IV.II.2. Caractérisation des catalyseurs après tests de stabilité

Le test de durée de vie du catalyseur a montré que l'oxyde mixte est resté stable en fonction du temps. Néanmoins, il est intéressant de caractériser le catalyseur après ce test afin de vérifier s'il n'y a pas un début de dépôt de carbone à la surface du catalyseur et/ou un changement des propriétés du solide. Pour cela, plusieurs caractérisations telles que DRX et XPS ont été effectuées dans le but d'étudier les propriétés structurales ainsi que les propriétés texturales par mesure de la surface BET et observation par microscope électronique à transmission (MET). Les analyses du carbone sur le solide après test de stabilité montrent une quantité de carbone en dessous de la limite détectable. Toutefois, les conditions des tests sont en excès d'oxygène ce qui, théoriquement, ne permet pas la formation de coke à la surface du catalyseur.

1. Propriétés structurales

Le catalyseur après test de stabilité noté CuMnS a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). La Figure IV- 21 donne le diffractogramme de l'oxyde mixte avant et après test de stabilité. L'intensité absolue du signal n'est pas du tout comparée d'un échantillon à l'autre. Elle dépend trop des conditions de mesure qui ne sont pas suffisamment reproductibles. Ainsi, pour plus de clarté les courbes ont été normalisées et décalées verticalement.

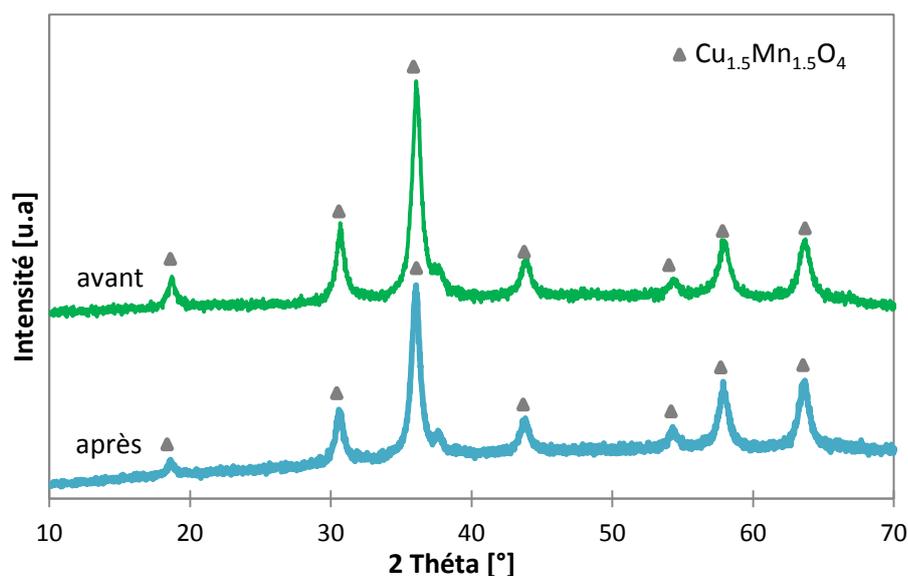


Figure IV- 21 : Diffractogramme de l'oxyde $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ avant et après test de stabilité (75 h)

Les résultats DRX (Figure IV- 21) montrent la présence unique de la phase mixte de type spinelle ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) déjà observée dans le catalyseur avant test de stabilité. Néanmoins, la taille de cristallite attribuée au catalyseur frais est de 10 nm alors que celle attribuée au catalyseur après test de stabilité est de 15 nm. Ainsi un traitement thermique de longue durée du catalyseur influence la taille des cristallites.

Des analyses XPS ont été effectuées sur le catalyseur frais (avant test) et le catalyseur après test de stabilité. Les spectres des échantillons ont révélé les pics de photoémission dus au cuivre, au manganèse, à l'oxygène et au carbone sous forme d'impuretés omniprésentes. Le niveau de base des éléments calcium, sodium, chlore et soufre a également été détecté pour les différents échantillons. La Figure IV- 22 représente le spectre XPS complet du catalyseur frais.

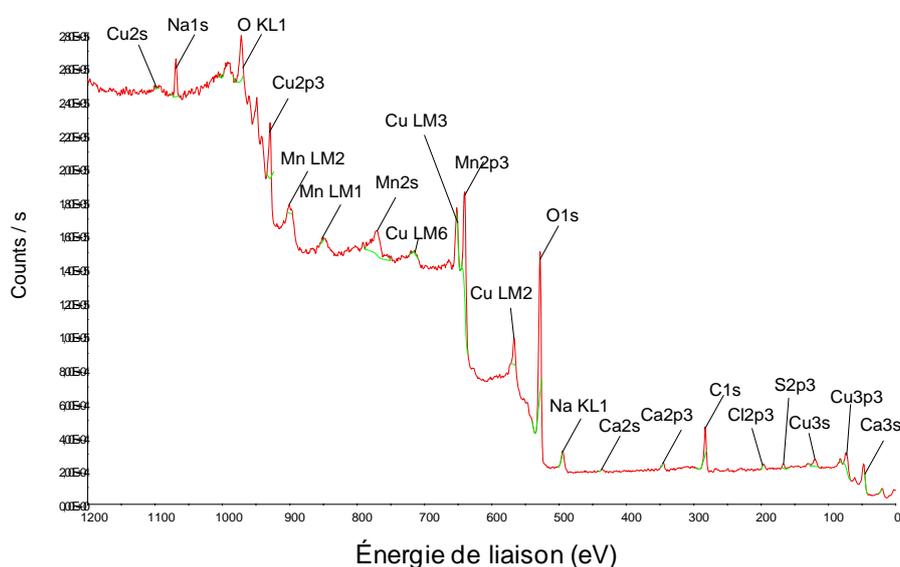


Figure IV- 22 : Spectre XPS complet du catalyseur frais

L'étude a été centrée sur les états chimiques du cuivre et du manganèse des catalyseurs avant et après test catalytique. Les principaux résultats obtenus pour les analyses XPS de l'oxyde mixte à différents états (catalyseur frais, catalyseur après test catalytique et catalyseur après test de stabilité) sont présentés en Figure IV- 24 et Figure IV- 23 et sont discutés en détail.

Les spectres de photoémission Cu2p des catalyseurs frais et du catalyseur après test de stabilité sont représentés sur la Figure IV- 23.

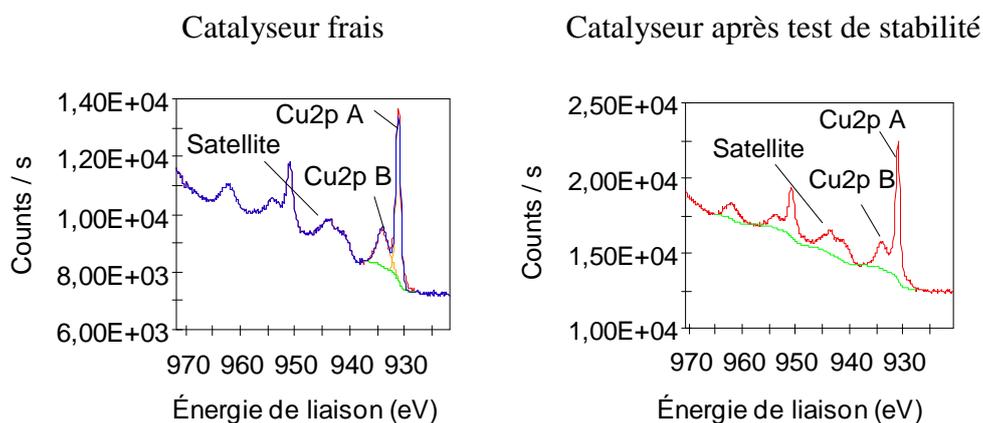


Figure IV- 23 : Spectres de photoémission Cu2p du catalyseur frais et du catalyseur après test de stabilité

Aucune différence n'est observée entre les spectres Cu2p_{3/2} du catalyseur frais et du catalyseur après test de stabilité. Chacun des spectres Cu2p présente un pic à énergie de liaison de 933,6 ± 0,4 e.V (Cu2p A) attribué au Cu²⁺ (CuO) [8-12], avec un satellite large entre 940 et 945 eV. Les satellites de remaniement observés confirment également la présence de Cu²⁺ [9]. Les valeurs d'énergie de liaison données par analyse XPS sont en bon accord avec ceux rapportés précédemment. Cependant, un pic supplémentaire à 931,0 eV (Cu2p B) a été observé à côté du pic à 933,9 eV. Ce pic indique la présence de l'espèce Cu¹⁺. Toutefois, le pic attribué à un état d'oxydation Cu¹⁺ (Cu₂O) donne un spectre Cu2p_{3/2} avec une énergie de liaison de 932,2 ± 0,3 eV, [13, 14] mais en présence de manganèse cette énergie de liaison est attendue à environ 931 ± 0,4 eV [8].

En conclusion, le spectre Cu2p_{3/2} fait apparaître deux pics, le premier à 931 eV attribué à Cu⁺ occupant les sites tétraédriques de la structure spinelle [9, 12] et le deuxième à 933 eV associé au Cu²⁺ occupant les sites octaédriques [12]. Le rapport Cu⁺/Cu²⁺ des aires (catalyseur frais Cu⁺/Cu²⁺ = 1,87) est en accord avec les résultats obtenus par Broemme et al [15] (Cu⁺/Cu²⁺ = 2) et Vandenberghe [16] (Cu⁺/Cu²⁺ = 2) pour la phase spinelle Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄.

Les spectres de photoémission Mn2p des catalyseurs frais et du catalyseur après test de stabilité sont représentés sur la Figure IV- 24.

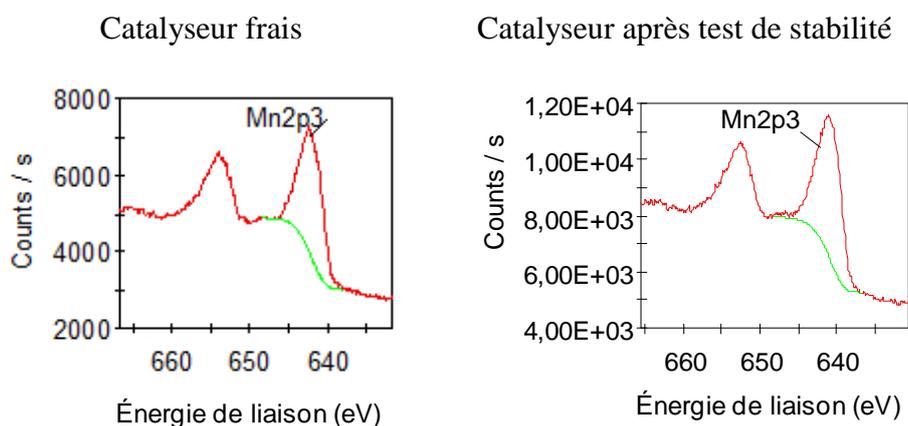


Figure IV- 24 : Spectres de photoémission Mn2p du catalyseur frais et du catalyseur après test de stabilité

Aucune différence n'est observée entre les deux solides. Les spectres présentent un large pic dans un intervalle de 640-642,5 eV pour chacun des échantillons. Cette gamme d'énergie correspond à plusieurs états d'oxydation des ions manganèse. Le

Tableau IV-6, regroupe les énergies de liaison des différents états d'oxydation des ions manganèse.

Tableau IV-6 : Energies de liaison des états d'oxydation des ions manganèse (Mn2p_{3/2}) (données bibliographiques)

Référence	Energie de liaison (eV)			
	Mn ²⁺ (MnO)	Mn ²⁺ /Mn ³⁺ (Mn ₃ O ₄)	Mn ³⁺ (Mn ₂ O ₃)	Mn ⁴⁺ (MnO ₂)
Allen et al [17]	640,9	641,7	641,8	642,4
Tanaka et al [8]			641,6	643,5
Cao et al [13]	640,4-640		642,1-642,6	
Morales et al. [6]			641,3 - 641,5	
Chen et al. [10]	640,8	641,8		642,3
Hasegawa [14]		641,5- 641,8		642,1
Gu et al.[18]	639,9			
Mirzaei et al. [11]				642,4±0,3

Puisque la différence en énergie de liaison de Mn²⁺, Mn³⁺ et Mn⁴⁺ est petite, il est très difficile de déterminer avec précision les états d'oxydation de Mn. La phase spinelle contient principalement Mn³⁺, mais aussi Mn⁴⁺ selon l'équilibre entre Cu²⁺, Mn³⁺ et Cu⁺, Mn⁴⁺ (Cu²⁺ + Mn³⁺ ↔ Cu⁺ + Mn⁴⁺) [9, 19]. Les ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ occupent les sites octaédriques de

préférence [12] et Mn^{2+} , s'il est présent, occupe les sites tétraédriques [20]. La présence d'ions Mn^{2+} est possible par la réaction de disproportionation selon : $2\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$.

Ces observations expérimentales sont en bon accord avec la formation de Cu^+ et Mn^{4+} en raison d'un équilibre d'oxydoréduction ($\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$) entre le cuivre et le manganèse à la surface du catalyseur [21].

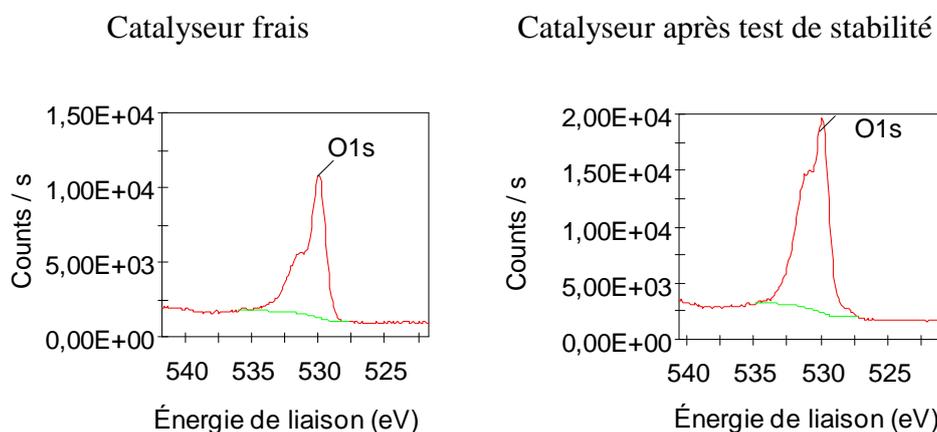


Figure IV- 25 : Spectres de photoémission O1s du catalyseur frais et du catalyseur après test de stabilité

En ce qui concerne les spectres de photoémission de l'oxygène (Figure IV- 25), l'énergie de liaison O1s se trouve à la position attendue de $530,3 \pm 0,3$ eV [11]. Cette énergie de liaison est comparable à la valeur des énergies de liaison des espèces d'oxydes publiés pour CuO , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et MnO_2 [22]. Ces énergies de liaison suggèrent que l'espèce (O^{2-}) est prédominante près de la surface [23].

En conclusion, l'analyse XPS confirme la présence des espèces Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} et Cu^+ dans les échantillons, ce qui correspond à la phase $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [24]. Si l'échantillon était constitué d'un mélange de phases CuO et Mn_3O_4 , les différentes espèces (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} et Cu^+) ne seraient pas présentes simultanément, car CuO et Mn_3O_4 sont composés de Cu^{2+} , Mn^{2+} et Mn^{4+} . Par conséquent, une analyse XPS peut aussi indirectement confirmer la formation de la phase spinelle.

La combinaison des analyses DRX, XPS et TPR des catalyseurs, permet d'affirmer que la formation de la phase spinelle $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et l'existence de Mn^{4+} dans les catalyseurs jouent un rôle important dans l'amélioration de l'activité catalytique du catalyseur Cu-Mn-O pour l'oxydation du toluène [6, 24].

2. Propriétés texturales

En ce qui concerne les mesures de propriétés texturales, une mesure de la surface spécifique a été effectuée sur les échantillons avant et après test de stabilité et a permis d'aboutir aux résultats suivants : S_{BET} pour l'oxyde avant test est de $42 \text{ m}^2/\text{g}$ et S_{BET} pour l'oxyde après test catalytique est de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. La Figure IV- 26 compare les clichés de microscopie électronique à transmission (les clichés MET) obtenus pour les catalyseurs avant et après test de stabilité.

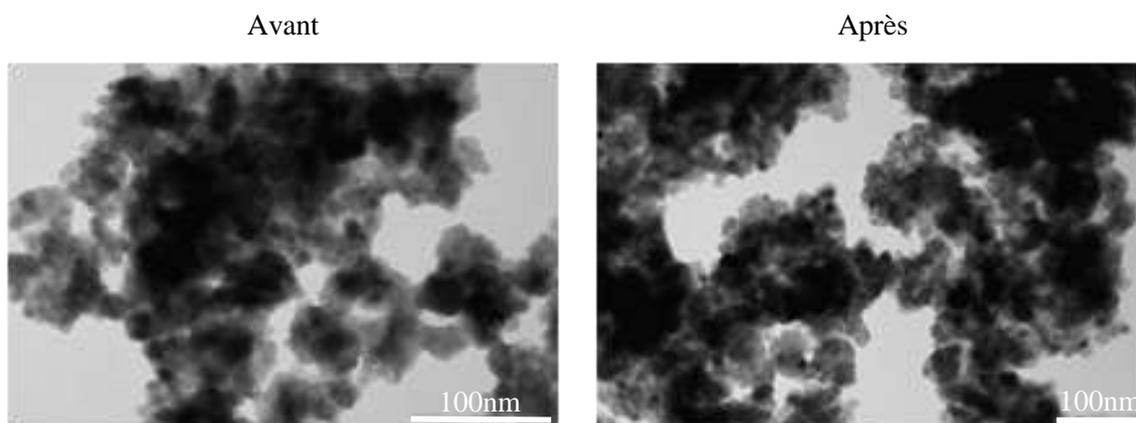


Figure IV- 26 : Cliché MET du catalyseur $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ avant et après test de stabilité

Les clichés MET des solides avant et après le test de stabilité ne montrent aucune différence. Les deux échantillons sont sous la forme d'agrégats de nanocristaux, ce qui permet de conclure qu'il y a conservation de la morphologie de l'oxyde même après un test de longue durée (75 h).

En conclusion, l'oxyde mixte cuivre-manganèse conserve sa morphologie, sa structure et sa surface spécifique après un test de stabilité. Ces résultats permettent d'affirmer que les catalyseurs préparés par voie alginate sont actifs et stables malgré un traitement thermique et une exposition de longue durée aux réactifs.

IV.III. Etude du recyclage des catalyseurs

Même si l'oxyde mixte synthétisé par voie alginate est stable en isotherme pendant une longue durée, la répétition de cycles de montée en température pourrait l'affecter. Un test de recyclage a donc été effectué.

IV.III.1. Tests catalytiques

La procédure suivie est décrite sur la Figure IV- 27. Le catalyseur frais (fraîchement synthétisé) est disposé dans le réacteur, il subit une montée en température (avec une rampe de température fixée à $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) reliée aux conditions des tests catalytiques, puis il est refroidi jusqu'à température ambiante (rampe non contrôlée, l'action d'éteindre le four

tubulaire permet le refroidissement). Après une durée déterminée à température ambiante (une isotherme pendant 10 h a été nécessaire pour assurer l'homogénéité des mesures), le catalyseur subit une nouvelle fois une montée en température (test catalytique « cycle 1 » de recyclage) puis est refroidi à la fin du test jusqu'à température ambiante. La même procédure est suivie pour les cycles 2 et 3 correspondant au deuxième et troisième recyclage du catalyseur. Le catalyseur reste dans le réacteur pendant toute la durée du test.

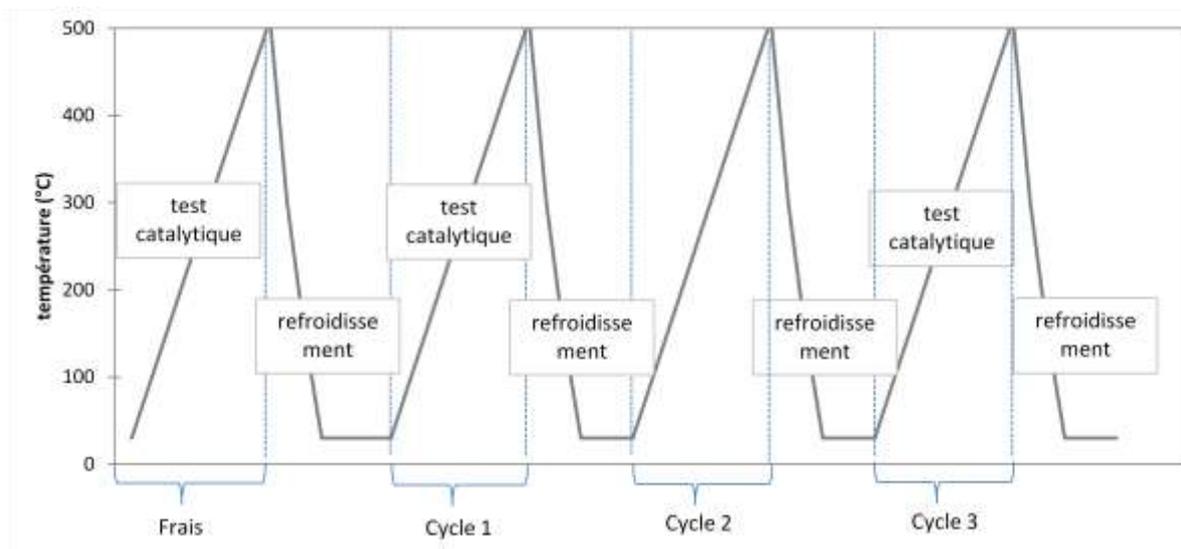


Figure IV- 27 : Conditions du test de recyclage

La Figure IV- 28 représente la conversion du toluène en fonction de la température obtenue pour ces différents tests de recyclage.

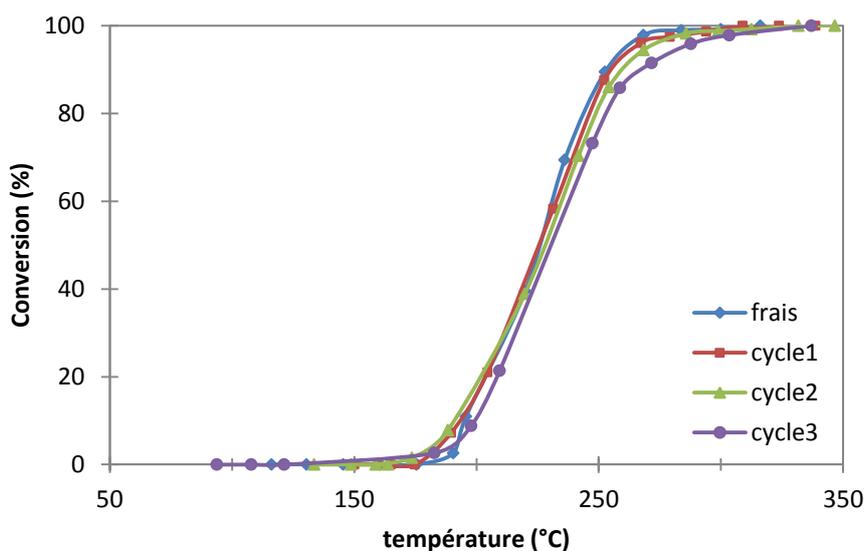


Figure IV- 28: Recyclage du catalyseur

Les profils de conversion obtenus avec le catalyseur ayant subi plusieurs cycles de recyclage sont similaires à celui obtenu avec le catalyseur frais. Toutefois, une légère différence est observée à conversion élevée, mais la différence d'environ 3 % est de même ordre que l'erreur sur la mesure. Il est donc possible de réutiliser le catalyseur après plusieurs traitements thermiques sous flux de réactifs.

IV.III.2. Caractérisations après tests de recyclage

Le catalyseur ayant subi 3 cycles de recyclage a été caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses. L'analyse par diffraction des rayons X du catalyseur utilisé est présentée sur la Figure IV- 29.

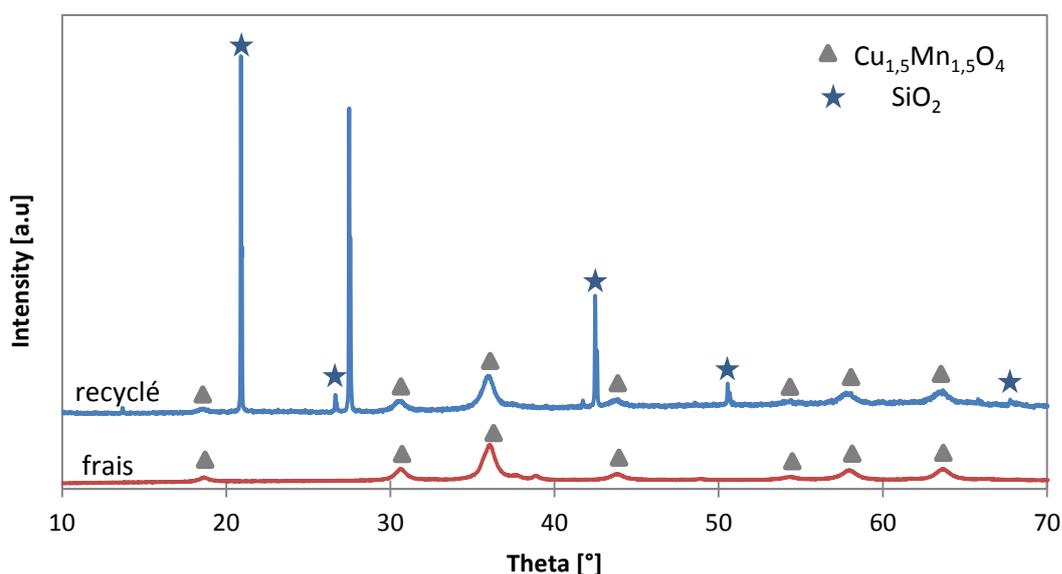


Figure IV- 29 : Diffractogramme de l'oxyde $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ avant et après test de recyclage

Les résultats DRX (Figure IV- 29) montrent la présence de la phase mixte de type spinelle ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) déjà observée dans le catalyseur frais au côté de la phase attribuée au quartz. (l'oxyde mixte est préalablement mélangé à du quartz (5 % d'oxyde /quartz) avant d'être disposé dans le réacteur). Même si les particules de quartz utilisées pour le mélange (comme pour tous les tests catalytiques) ont une taille de particules comprises entre 150 et 250 μm , quelques fines particules de quartz sont restées mélangées au catalyseur malgré plusieurs étapes de tamisage. La présence de quartz est estimée à 10 % (donnée par analyse DRX).

La taille des cristallites, de l'ordre de 10 nm, de la phase spinelle ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) après test de recyclage est identique à celle du catalyseur frais. Ainsi, l'oxyde mixte conserve ses propriétés structurales après plusieurs cycles de recyclage.

Des analyses XPS ont été effectuées sur le catalyseur frais (avant test) et le catalyseur après un test catalytique et trois cycles de recyclage. Les spectres de photoémission Cu2p des catalyseurs sont représentés sur la Figure IV- 30.

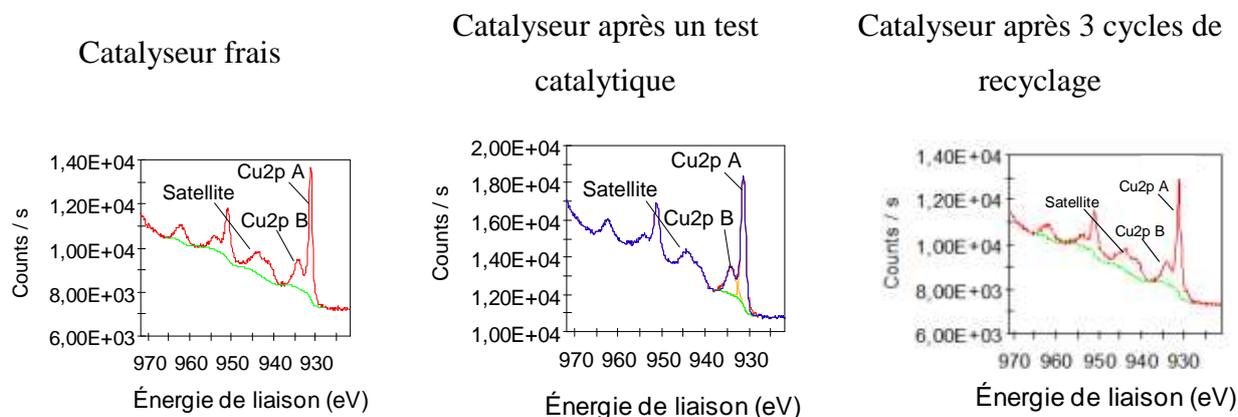


Figure IV- 30 : Spectres de photoémission Cu2p du catalyseur frais, catalyseur après test catalytique et après trois cycles de recyclage

D'après les spectres Cu2p, aucune différence n'est observée entre les différents états du catalyseur. Pour chacun des spectres Cu2p deux pics sont clairement visibles. Le premier à $933,6 \pm 0,4$ e.V (Cu2p A) attribué au Cu^{2+} et le second à $931 \pm 0,4$ eV (Cu2p B) attribué au Cu^+ , occupant les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, de la structure spinelle, comme déjà discuté précédemment.

Les spectres de photoémission Mn2p du catalyseur frais, du catalyseur après test et du catalyseur après tests de recyclage sont représentés sur la Figure IV- 31.

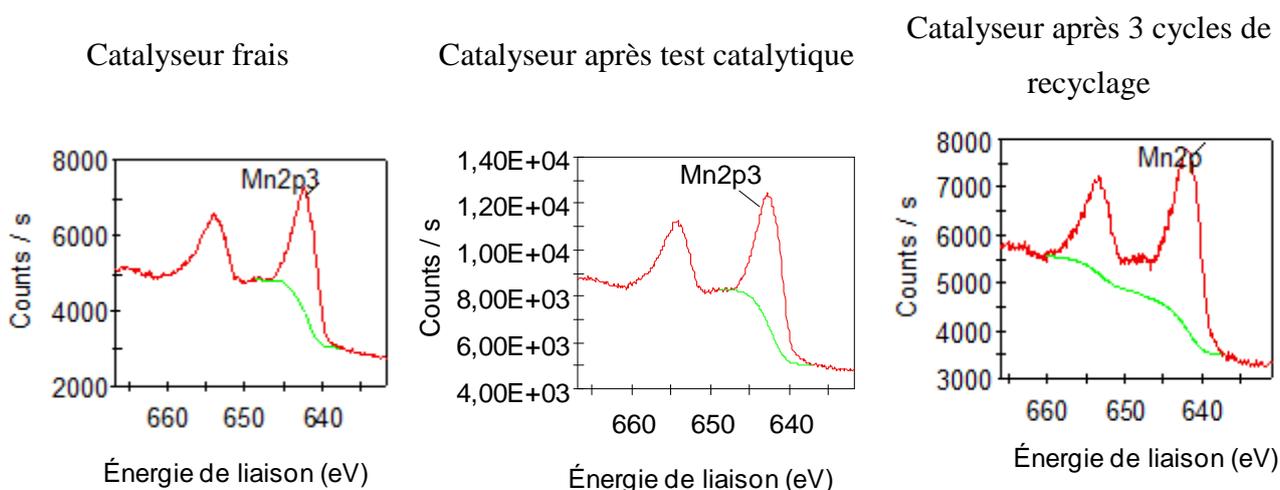


Figure IV- 31 : Spectres de photoémission Mn2p du catalyseur frais, catalyseur après test catalytique et après trois cycles de recyclage

Les spectres Mn2p_{3/2} des trois catalyseurs présentent un large pic dans un intervalle de 640-642,5 eV.

Les spectres de photoémission de l'oxygène des différents solides sont donnés dans la Figure IV- 32.

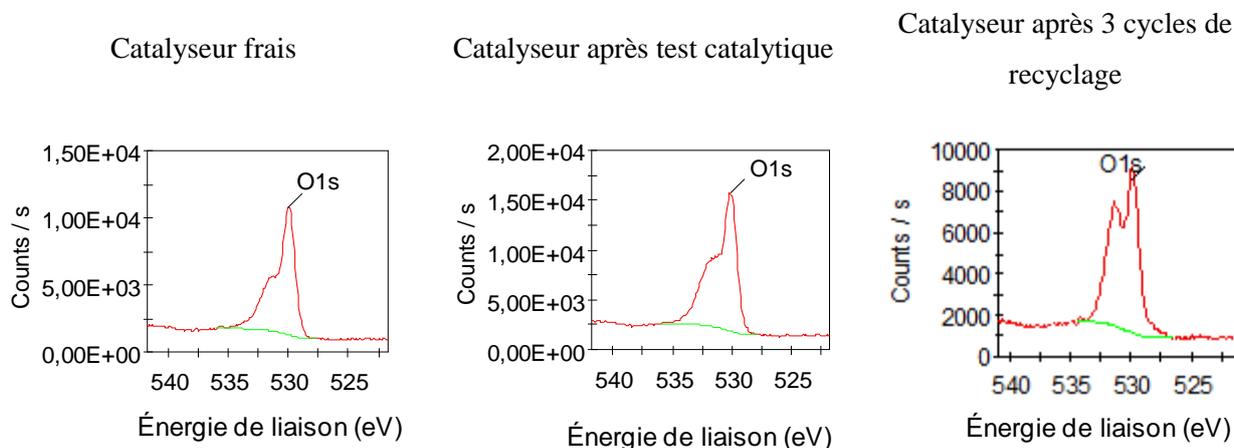


Figure IV- 32: Spectres de photoémission O1s du catalyseur frais, catalyseur après test catalytique et après trois cycles de recyclage

Les spectres de photoémission O1s des différents solides présentent un pic à énergie de liaison de $530,3 \pm 0,3$ eV, énergie de liaison rapportée à l'espèce O⁻² prédominante près de la surface [23]. Cependant, une différence est observée entre le spectre O1s du catalyseur frais et le catalyseur après test de recyclage montrant la présence d'un autre état d'oxydation de l'oxygène. Celle-ci pourrait expliquer la légère désactivation du catalyseur après trois cycles de recyclage.

La combinaison des résultats du test catalytique et des analyses DRX et XPS des catalyseurs frais, après test catalytique et après test de recyclage, permettent d'affirmer que la voie de synthèse alginate permet d'obtenir des oxydes mixtes cuivre manganèse de phase spinelle Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ actifs en catalyse et parfaitement recyclables.

IV.IV. Vers un réacteur structuré

Les réacteurs microstructurés sont définis généralement comme étant des réacteurs chimiques miniaturisés. Leur mise en œuvre nécessite un choix parmi les diverses possibilités de fabrication ce qui engendre des caractéristiques très variées. Du fait de leurs dimensions réduites, les microréacteurs présentent de nombreux atouts par rapport aux réacteurs classiquement utilisés en industrie. De manière directe, ils induisent une réduction des volumes réactionnels ainsi que l'utilisation d'une plus faible quantité de catalyseur. Les coûts opérationnels sont donc moindres par rapport à un réacteur conventionnel. De plus, comme

les distances sont diminuées, les transferts de chaleur et de matière sont facilités [25, 26]. Ainsi, les paramètres du procédé tels que pression, température, temps de passage et débit peuvent être facilement contrôlés, permettant de gérer parfaitement la réaction mise en jeu. D'un autre côté, l'avantage majeur des réacteurs microstructurés concerne le « scale-up ». Ils permettent de passer directement et rapidement de l'échelle des essais à celle de la production, limitant ainsi les risques intrinsèques à tout changement d'échelle (dégradation de la qualité du produit, pertes des performances énergétiques...).

Les divers avantages liés à l'utilisation des microréacteurs se répercutent ainsi sur des intérêts économiques et environnementaux, et permettent une utilisation simple et sécurisée en flux. Les réacteurs microstructurés sont parfaitement adaptés pour des réactions en phase gaz, en particulier pour l'oxydation catalytique de COV.

Nous avons vu dans le chapitre III que les oxydes obtenus par la voie alginate sont formés d'un agrégat de nanoparticules dont la mise en forme sphérique est héritée des gels d'alginate précurseurs. Les billes sont obtenues à partir des gouttes de la solution d'alginate de sodium tombant dans le bain de gélification. Cette technique, basée sur l'extrusion de la solution du biopolymère dans un bain de gélification ionotropique permet l'élaboration de conditionnements alternatifs comme les fibres creuses utilisées pour l'extraction d'ions métalliques, [27, 28] la diffusion de molécules organiques, [29] et la catalyse supportée [30-33] et des membranes permettant d'assurer la fabrication de larges surfaces (bandes) de films homogènes. Ces différentes mises en forme sont illustrées dans la Figure IV- 33.

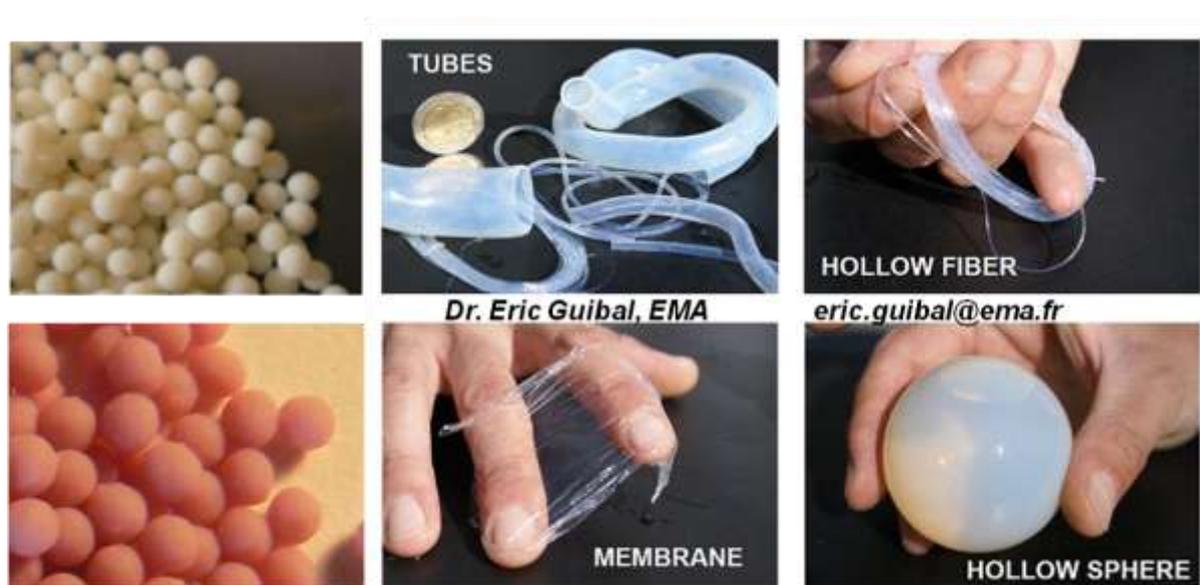


Figure IV- 33 : Différentes mises en forme de gels d'alginate

Plus récemment l'alginate a été conditionné sous forme de mousses/éponges présentant une macroporosité permettant leur application en percolation/filtration. Ces matériaux utilisés en régime dynamique peuvent présenter des risques de dégradation mécanique (effet de la pression). Afin d'améliorer les performances mécaniques des matériaux et leur résistance sous pression il est possible d'incorporer des fibres (cellulose par exemple) dans le mélange et d'augmenter significativement les forces applicables admissibles (avant rupture) [34, 35].

Dans quelle mesure la mise en forme peut-elle être conservée lors de la calcination de la matrice organique ? Peut-on augmenter la stabilité mécanique des objets obtenus ? Peut-on aller vers un réacteur structuré entièrement composé de l'oxyde choisi comme catalyseur ? C'est à ces questions que nous nous sommes intéressés dans ce chapitre.

Notre objectif était idéalement de former un monolithe présentant une tenue mécanique suffisante pour être testé en catalyse. Bien que l'oxyde de cuivre soit le moins performant dans la réaction étudiée, le cuivre a été choisi pour cette étude du fait de sa grande affinité pour l'alginate ce qui permet d'obtenir un gel très facilement. Nous nous sommes focalisés sur deux paramètres : le pourcentage d'alginate pour la formation du gel et l'influence d'une charge sur les propriétés mécaniques. Par propriétés mécaniques, nous entendons, dans cette étude très exploratoire, une tenue mécanique suffisante pour la manipulation des disques et leur insertion dans le réacteur. Nous avons choisi la formation de mousses, sachant qu'une part de la macroporosité sera perdue lors de la calcination. Cette mise en forme procède par une série d'étapes : (a) solubilisation du biopolymère, (b) coulage dans un moule de géométrie définie, (c) congélation, (d) gélification dans des conditions contrôlées, (e) lyophilisation, (f) calcination.

Une collaboration avec le Dr. Eric Guibal et M. Thierry Vincent de l'école des mines d'Alès (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel) nous a permis de synthétiser ces matériaux.

IV.IV.1. Influence de la concentration en alginate

Le nouveau protocole de synthèse impliquant des pourcentages d'alginate supérieurs à 2 %, nécessite un système d'agitation très performant. Plusieurs solides ont été préparés avec différent pourcentage d'alginate : 4, 6, 8 et 10 %.

La Figure IV- 34 illustre les différentes étapes de synthèse.



Figure IV- 34 : Photos des différentes étapes de synthèse de l'oxyde de cuivre préparé à partir d'une solution à 4 % d'alginate

Les masses résiduelles obtenues par thermogravimétrie (ATG) sont comparables et montrent que la gélification a été complète quelle que soit la concentration en alginate.

Après calcination sous air à 450 °C (pendant 8 h avec une rampe de 3 °C/min) une analyse élémentaire du carbone a été effectuée, sur chaque solide. La teneur en carbone a toujours été inférieure à la limite détectable de l'appareil d'analyse (de l'ordre de 0.6 %). Ce qui permet d'affirmer que la température de calcination utilisée (450 °C) est largement suffisante pour obtenir un solide sans variation de masse [36]. Quel que soit le pourcentage d'alginate utilisé, après cette étape de calcination, les échantillons ont gardé la forme de disque, mais ne présentent aucune tenue mécanique.

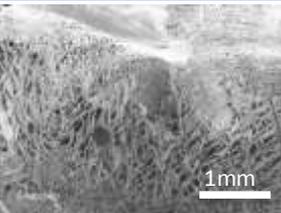
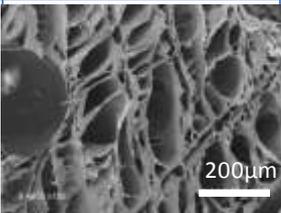
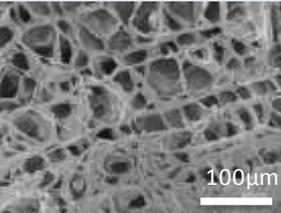
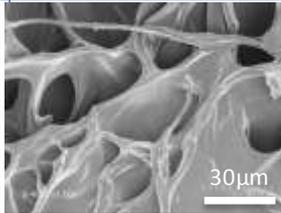
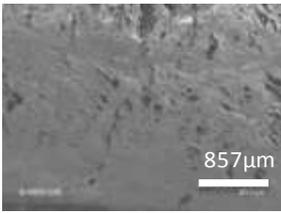
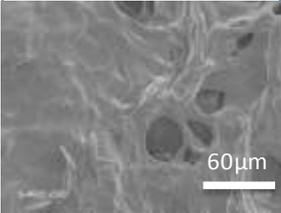
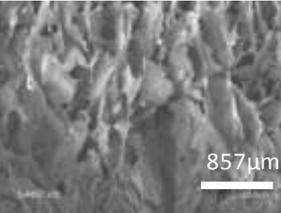
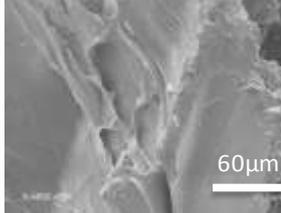
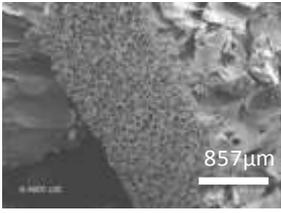
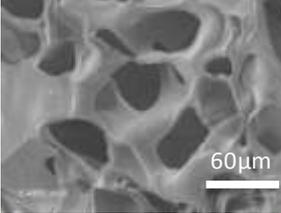
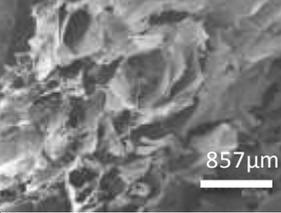
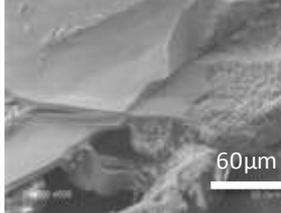
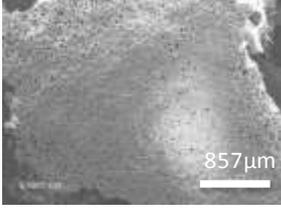
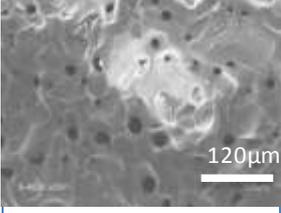
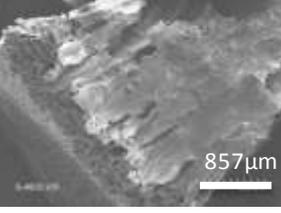
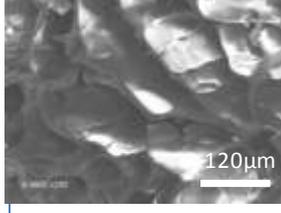
L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des différents échantillons confirme la présence exclusive d'oxyde de cuivre CuO dont la taille des cristallites dépend de la concentration de la solution d'alginate (Tableau IV-7). La taille des cristallites passe de 43 nm pour l'oxyde de cuivre préparé à partir d'une solution de 4 % d'alginate à 60 nm pour l'oxyde préparé à 10 % d'alginate.

Tableau IV-7 : Taille des cristallites (DRX) de CuO préparé avec différents pourcentages en alginate

échantillon	Structure cristalline	Paramètre de maille			Taille des cristallites (nm)
		a	b	c	
4% alg	CuO	4,6837	3,4226	5,1288	43
6% alg	CuO	4,6795	3.4218	5.1245	49
8% alg	CuO	4,67947	3.4222	5.1245	48
10% alg	CuO	4,6813	3.4210	5.1264	61

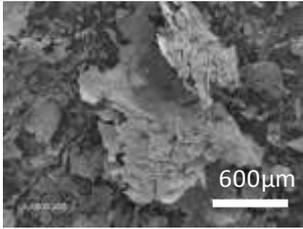
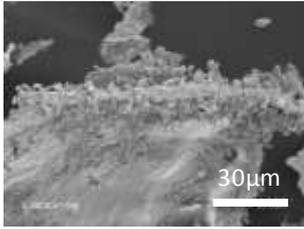
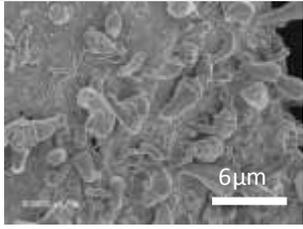
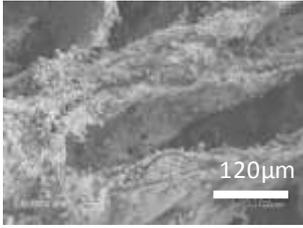
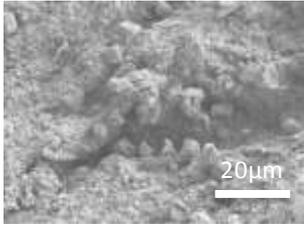
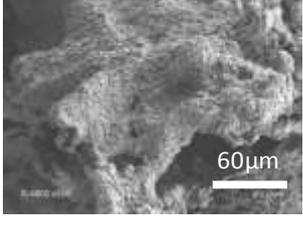
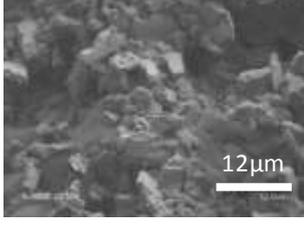
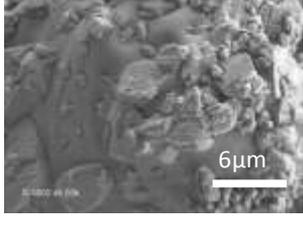
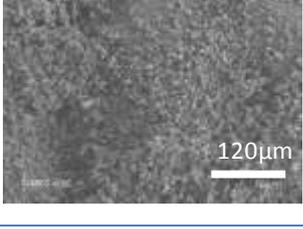
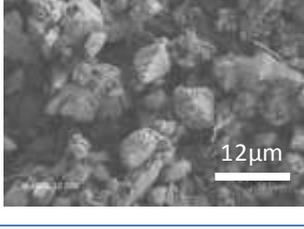
La concentration de la solution d'alginate peut modifier les propriétés texturales des solides, une observation par microscopie électronique à balayage a été effectuée. Les Tableau IV-8 et Tableau IV-9 regroupent les images MEB des solides préparés avec les différents pourcentages en alginate avant et après calcination sous air à 450 °C.

Tableau IV-8 : Clichés MEB des solides préparés avec différents pourcentages en alginate avant calcination

	Externe		interne	
4% alg				
6% alg				
8% alg				
10% alg				

Les clichés MEB des solides préparés avec différentes concentrations en alginate avant calcination montrent que plus le pourcentage en alginate est élevé, plus le solide présente une morphologie dense et très peu poreuse.

Tableau IV-9 : Clichés MEB des solides préparés avec différents pourcentages en alginate après calcination

	grande échelle		petite échelle
4% alg			
6% alg			
8% alg			
10% alg			

Après calcination, les solides se présentent sous la forme d'agrégats de cristaux. Plus la concentration en alginate augmente plus la taille des particules formant des agrégats est grande. Ces résultats sont en accord avec les résultats DRX donnant la plus grande taille des cristallites au solide synthétisé à partir de la solution contenant le plus grand pourcentage en alginate.

En conclusion, dans l'étude de l'influence de la concentration en alginate sur la synthèse des matériaux, les différentes caractérisations ont montré quelques différences de morphologie. Si les oxydes ont gardé la forme de disque rigide, malheureusement ils ont très peu de tenue mécanique.

IV.IV.2.Ajout d'une charge en quartz

Dans le but d'obtenir des matériaux gardant une tenue mécanique même après une étape de calcination, quelques modifications de la voie de synthèse ont été nécessaires. Une charge en

quartz (en laine de quartz) a été rajoutée lors de la synthèse des gels. Nous faisons le choix de la laine de quartz comme charge de renfort pour ne pas modifier la composition du lit catalytique. Toutes les synthèses qui suivent ont été réalisées avec une solution d'alginate contenant 6 g d'alginate, mais avec des quantités différentes de laine de quartz. Deux procédures expérimentales ont été suivies :

Dans la première procédure, groupes de solides G1 et G3 (Tableau IV-10), la suspension homogène alginate/quartz est congelée -80 °C, après une période déterminée les coupelles sont plongées dans une solution de cations Cu^{2+} et la gélification se fait à -4 °C. Une des coupelles est lyophilisée à -50°C puis calcinée sous air à 450 °C pendant 8 h et sera nommée G1-CL (solide du groupe 1 congelé, gélifié, lyophilisé et enfin calciné), alors qu'une deuxième coupelle est séchée à l'étuve à 50 °C puis calcinée dans les mêmes conditions que précédemment et sera nommée G1-CS (solides du groupe 1 congelé, gélifié, évaporé et enfin calciné). La première congélation a pour but de figer une porosité par les cristaux de glace, la gélification est faite sur un solide encore gelé, la diffusion des ions en sera fortement ralentie. En termes de séchage, la lyophilisation est comparée à l'évaporation. La même notation des solides est gardé entre le groupe G3 et G1 seul le pourcentage en quartz est différent (G1 : quartz/alginate = 1 et G3 : quartz/alginate = 2).

Dans la seconde procédure, groupe de solides (G2), la suspension homogène alginate/quartz est coulée dans des coupelles. L'une des coupelles est plongée directement dans une solution de cation, lyophilisée puis calcinée, le solide est nommé G2-L (solide de groupe 2 gélifié, lyophilisé et enfin calciné). Cette voie de synthèse est très proche de celle utilisée dans les chapitres précédents, la lyophilisation sera comparée à l'évaporation du solvant. La deuxième coupelle est d'abord séchée (à 50 °C) puis plongée dans la solution de cation et enfin lyophilisée et calcinée, le solide est nommé G2-S (solide de groupe 2 gélifié, lyophilisé et enfin calciné). Dans cette procédure, la diffusion des ions peut aussi être perturbée, elle devra être concomitante à la réhydratation du solide.

Le Tableau IV-10 regroupe les noms et les photos des solides correspondants aux différentes procédures de synthèse avant et après calcination.

Tableau IV-10 : Photos d'une partie des solides synthétisés par voie alginate en présence de laine de quartz avant et après calcination sous air à 450 °C

group e	G1		G2		G3	
Nom	G1-CL	G1-CS	G2-L	G2-S	G3-CL	G3-CS
Quartz /alginate (m/m)	1	1	2	2	2	2
Photos avant calcination						
Photos après calcination						

Les photos des solides avant et après calcination permettent de comparer l'apparence des solides obtenus après traitement thermique. Quel que soit la procédure, la forme et la taille des objets sont conservées.

Le Tableau IV-11 regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques des solides synthétisés. La composition théorique est calculée en considérant que toutes les fonctions carboxyliques de l'alginate sont complexées par le cuivre (2 carboxylates/Cu).

Tableau IV-11 : Caractéristiques physico-chimiques des solides synthétisés par voie alginate en présence de laine de quartz

nom	Quantité de quartz dans la solution d'alginate (g)	Estimation théorique		DRX		EDS
		% massique CuO/(CuO+SiO ₂)	% atomique Cu/(Cu+Si)	% CuO (C.S/nm)	%SiO ₂ (C.S/nm)	%Cu/(Cu+Si)
G1-CL	5	19.9	15.8	69 (44)	31 (8)	59.3
G1-CS	5	19.9	15.8	72.4 (43)	27.6 (8)	32.9
G2-L	10	11	8.6	45.5 (41)	54.5 (8)	17.3
G2-S	10	11	8.6	33 (29)	67 (8)	29.5
G3-CL	10	11	8.6	52.5 (43)	47.5 (8)	34.1
G3-CS	10	11	8.6	51.7 (41)	48.3 (8)	35.9

*C.S : taille des cristallites (nm)

L'analyse de compositions des différents solides a été déterminée par EDS. Les résultats (Tableau IV-11) montrent que, avec la même composition initiale quartz/alginate, la composition des solides synthétisés est très variable d'un échantillon à l'autre. Mais c'est surtout le très grand excès de cuivre qui est remarquable. Si les gels sont insuffisamment lavés, ou si le sel de cuivre s'est adsorbé sur les fibres de quartz, une partie de l'oxyde de cuivre ne provient pas de la gélification des alginates. Dans ce cas, les sulfates provenant du sel utilisé auraient dus être détectés en EDS, ce qui n'est pas le cas. C'est donc un défaut de quartz qui conduirait aux rapports obtenus. Cela suggère que seules les fibres d'une certaine taille sont restées encapsulées dans les gels d'alginates. Dans le solide G2-L, la diffusion des ions Cu a sans doute été limitée par la réhydratation du xérogel, comme suggéré précédemment. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des différents échantillons. Le Tableau IV-12 regroupe les clichés MEB des différents solides synthétisés en présence de quartz avant et après calcination.

Tableau IV-12 : Clichés MEB des solides synthétisés par voie alginate en présence de laine de quartz

nom	Avant calcination		Après calcination	
	interne	externe	grande échelle	petite échelle
G1-CL				
G1-CS				
G2-L				
G2-S				
G3-CL				
G3-CS				

Les morphologies sont assez similaires, avant calcination, on distingue les fibres de quartz engluées dans la matrice organique. Ces observations sont valables de l'intérieur à l'extérieur des solides. Après calcination, les fibres de quartz sont décorées d'une couche d'agrégats de

nanoparticules d'oxyde de cuivre. Cependant, la distribution des particules n'est pas homogène.

Toutefois, la modification du protocole de synthèse a permis d'obtenir un matériau (G2-L), de composition 17 % Cu/(Cu+Si), présentant une tenue mécanique suffisante après traitement thermique. Ce matériau a été synthétisé à partir d'une solution contenant 6 g d'alginate + 10 g de laine de quartz, la solution étant coulée dans une coupelle et gélifiée directement sans passer par une étape de congélation. Le matériau a été lyophilisé puis calciné. Il est intéressant de noter que ce procédé est très proche de celui utilisé précédemment pour obtenir des billes.

IV.IV.3. Test catalytique

Le monolithe (Figure IV- 35) obtenu sous la forme d'un disque de 6,5 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, (diamètre interne du réacteur) est disposé à l'intérieur du réacteur. Il est placé entre deux couches de quartz afin de respecter la procédure de construction du lit catalytique.



Figure IV- 35 : Photos du monolithe préparé par voie alginate

La conversion du toluène en fonction de la température est présentée sur la Figure IV- 36. Les courbes de conversion obtenues avec un mélange d'oxyde de cuivre avec du quartz (5 et 17 %), y sont aussi été reportées.

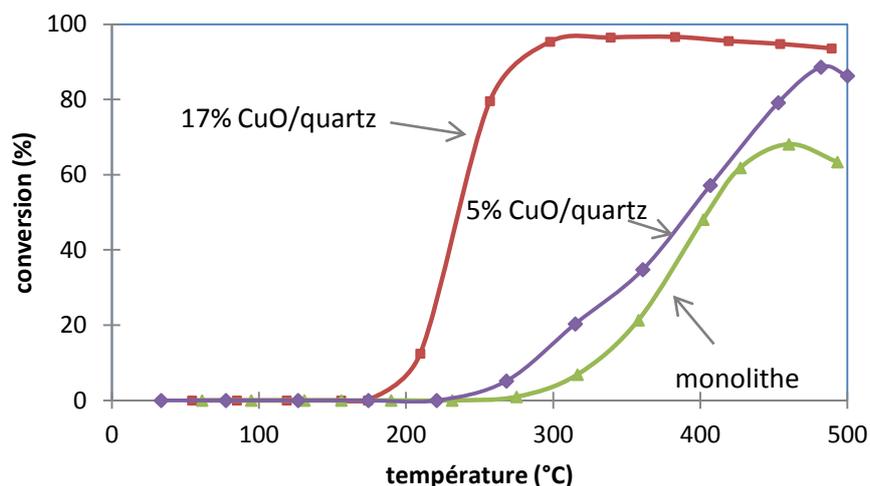


Figure IV- 36 : Conversion de toluène en fonction de la température des oxydes de cuivre.

Le monolithe n'a pas montré une grande activité pour la conversion du toluène. A 460 °C la conversion du toluène n'est que 70 %. L'augmentation de la quantité d'oxyde dans le lit catalytique permet, sans surprise, d'améliorer la conversion. Ainsi, le mélange mécanique (17% d'oxyde de cuivre/quartz) permet d'atteindre 95 % de conversion à une température de l'ordre de 300 °C.

En conclusion, les résultats tout à fait préliminaires de cette partie ont montré qu'il est possible d'utiliser la voie alginate pour obtenir un oxyde métallique sous la forme d'un monolithe inspiré du protocole de synthèse classique. Toutefois, dans l'état actuel, le matériau obtenu a présenté une activité catalytique inférieure à celle de l'oxyde de cuivre nanoparticulaire.

IV.V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'optimisation de la synthèse de l'oxyde mixte cuivre manganèse, identifié comme le plus actif lors de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. En plus d'une étude de l'influence des conditions opératoires telles que la variation de la température et de l'atmosphère de calcination et de la variabilité de l'alginate, une étude de vieillissement et de recyclage du catalyseur a été effectuée. La synthèse de cet oxyde par voie alginate est parfaitement reproductible et conduit à un catalyseur stable et recyclable. La dernière partie de ce chapitre a porté sur la mise en forme des catalyseurs. L'ajout d'une charge en quartz a permis d'obtenir un monolithe d'oxyde. Mais des optimisations de la morphologie sont à apporter pour obtenir des propriétés catalytiques comparables ou supérieures à celles obtenues avec un réacteur classique à lit fixe.

Dans le chapitre suivant, les résultats d'une étude cinétique complète de la combustion du toluène sur l'oxyde mixte cuivre-manganèse sont présentés. L'intérêt d'une étude cinétique est qu'elle permet d'établir des lois de vitesse qui servent à affirmer ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques. Ces informations sont également précieuses en vue, par exemple, d'un changement d'échelle. Pour cela, plusieurs modèles cinétiques seront ajustés et comparés aux résultats expérimentaux.

IV.VI. Références bibliographiques

1. S.PalDey, S. Gedevanishvili, W. Zhang, F. Rasouli, Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 56, (3), 241-250.
2. P.Weil, M.Bieringer, L.M.D. Cranswick, A.Petric, In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases. *Journal of Materials Science* 2009, 45, (4), 1056-1064.
3. M.Zimowska, A. Michalik-Zym, R.Janik, T. Machej, J.Gurgul, R.P.Socha, J.Podobiński, E.M.Serwicka, Catalytic combustion of toluene over mixed Cu–Mn oxides. *Catalysis Today* 2007, 119, (1–4), 321-326.
4. B.E.Martin, A.Petric, Electrical properties of copper–manganese spinel solutions and their cation valence and cation distribution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2007, 68, (12), 2262-2270.
5. V.H.Vu, J.Belkouch, A. Ould-dris, B.Taouk, Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst. *J Hazard Mater* 2009, 169, (1-3), 758-65.
6. M.R.Morales, B. P. barbero, L.E.Cadus, Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* 2006, 67, (3-4), 229-236.
7. X.Du, Z.Yuan, L.Cao, C.Zhang, S.Wang, Water gas shift reaction over Cu–Mn mixed oxides catalysts: Effects of the third metal. *Fuel Processing Technology* 2008, 89, (2), 131-138.
8. Y.Tanaka, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Eguchi, Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General* 2005, 279, (1-2), 59-66.
9. M.H.Kim, K.H.Cho, C.H.Shin, S.E.Kang, S.W.Ham, Total oxidation of propane over Cu–Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2011, 28, (4), 1139-1143.
10. H.Y.Chen, J.Lin, K.L.Tan, J.Li, Comparative studies of manganese-doped copper-based catalysts: the promoter effect of Mn on methanol synthesis. *Applied Surface Science* 1998, 126, (3–4), 323-331.
11. A.A.Mirzaei, H.R. Shaterian, M.Kaykhaii, The X-ray photoelectron spectroscopy of surface composition of aged mixed copper manganese oxide catalysts. *Applied Surface Science* 2005, 239, (2), 246-254.
12. R.Bayón, G.San Vicente, C.Maffiotte, A.Morales, Characterization of copper–manganese-oxide thin films deposited by dip-coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008, 92, (10), 1211-1216.
13. H.Cao, X.Li, Y.Chen, M.Gong, J.Wang, Effect of loading content of copper oxides on performance of Mn-Cu mixed oxide catalysts for catalytic combustion of benzene. *Journal of Rare Earths* 2012, 30, (9), 871-877.
14. Y.Hasegawa, K.Fukumoto, T.Ishima, H.Yamamoto, M.Sano, T.Miyake, Preparation of copper-containing mesoporous manganese oxides and their catalytic performance for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 89, (3-4), 420-424.
15. A.D.D.Broemme, V.A.M.Brabers, Preparation and properties of copper- and manganese containing mixed oxides. *Solid State Ionics* 1985, 16, (0), 171-177.
16. R.E.Vandenberghe, G.G.Robbrecht, V.A.M.Brabers, On the stability of the cubic spinel structure in the system $\text{Cu}\square\text{Mn}\square\text{O}$. *Materials Research Bulletin* 1973, 8, (5), 571-579.
17. G.C.Allen, S.J.Harris, J.A.Jutson, J.M.Dyke, A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 1989, 37, (1), 111-134.
18. Y.Gu, Y.Yang, Y.Qiu, K.Sun, X.Xu, Combustion of dichloromethane using copper–manganese oxides supported on zirconium modified titanium-aluminum catalysts. *Catalysis Communications* 2010, 12, (4), 277-281.
19. H.Chen, X.Tong, Y.Li, Mesoporous Cu–Mn Hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream. *Applied Catalysis A: General* 2009, 370, (1–2), 59-65.
20. M.Lenglet, A.D'Huysser, J.Kasperek, J.P.Bonnelle, J.Dürr, Caractérisation des états d'oxydation du cuivre et du manganèse dans quelques manganites par analyse des spectres XPS, d'émission X et des seuils d'absorption X. *Materials Research Bulletin* 1985, 20, (7), 745-757.

21. B.L.Yang, S.F.Chan, W.S.Chang, Y.Z. Chen, Surface enrichment in mixed oxides of Cu, Co, and Mn, and its effect on CO oxidation. *J. Catal.* 1991, 130, (1), 52-61.
22. C.D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *PerkinElmer Corp., Eden Prairie, MN, USA* 1979.
23. E.C.Njagi, H.C.Genuino, C.K.King'onde, S.Dharmarathna, S.L.Suib, Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides. *Applied Catalysis A: General* 2012, 421-422, 154-160.
24. X.Li, L.Wang, Q.Xia, Z.Liu, Z.Li, Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor. *Catalysis Communications* 2011, 14, (1), 15-19.
25. H.Löwe, W.Ehrfeld, State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications. *Electrochim Acta* 1999, 44, (21-22), 3679-3689.
26. K.F.Jensen, Microreaction engineering — is small better? *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, (2), 293-303.
27. T.Vincent, E. Guibal, Cr(VI) extraction using Aliquat 336 in a hollow fiber module made of chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001, 40, (50), 1406-1411.
28. T.Vincent, E. Guibal, Non-dispersive liquid extraction of Cr(VI) by TBP/Aliquat 336 using chitosan-made hollow fiber. . *Solvent Extr. Ion Exch.* 2000, 18, (6), 1241-1260.
29. F.Peirano, T. Vincent, E. Guibal,, Diffusion of biological molecules through hollow chitosan fibers. . *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107, (6), 3568-3578.
30. F.Peirano, T.Vincent, F.Quignard, M.Robitzer, E.Guibal, Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation. *Journal of Membrane Science* 2009, 329, (1-2), 30-45.
31. F.Peirano Blondet, T.Vincent, E.Guibal, Hydrogenation of nitrotoluene using palladium supported on chitosan hollow fiber: Catalyst characterization and influence of operative parameters studied by experimental design methodology. *International Journal of Biological Macromolecules* 2008, 43, (1), 69-78.
32. E.Guibal, T.Vincent, S.Spinelli, Environmental application of chitosan-supported catalysts: Catalytic hollow fibers for the degradation of phenolic derivatives. *Separation Science and Technology* 2005, 40, (1-3), 633-657.
33. T.Vincent, E.Guibal, Chitosan-supported palladium catalyst. 5. Nitrophenol degradation using palladium supported on hollow chitosan fibers. *Environ Sci Technol* 2004, 38, (15), 4233-4240.
34. C.Jouannin, I.Dez, A.C. Gaumont, J.M.Taulemesse, T.Vincent, E.Guibal, Palladium supported on alginate/ionic liquid highly porous monoliths: application to 4-nitroaniline hydrogenation. . *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 103, (3-4), 444-452.
35. C.Jouannin, C.Vincent, I.Dez, A.C.Gaumont, T.Vincent, E.Guibal, Study of Alginate-Supported Ionic Liquid and Pd Catalysts. *Nanomaterials* 2012, 2, (1), 31-53.
36. R.Horga, F.Di Renzo, F.Quignard, Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases. *Applied Catalysis A: General* 2007, 325, (2), 251-255.

CHAPITRE V : ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU TOLUENE

CHAPITRE V : étude cinétique de l'oxydation catalytique du toluène

V.I. Introduction

La réaction catalytique, en catalyse hétérogène s'effectue à l'interface solide-fluide et se déroule en plusieurs étapes, physiques et chimiques. Un cycle catalytique comprend différentes étapes, il doit être rapide et répétable.

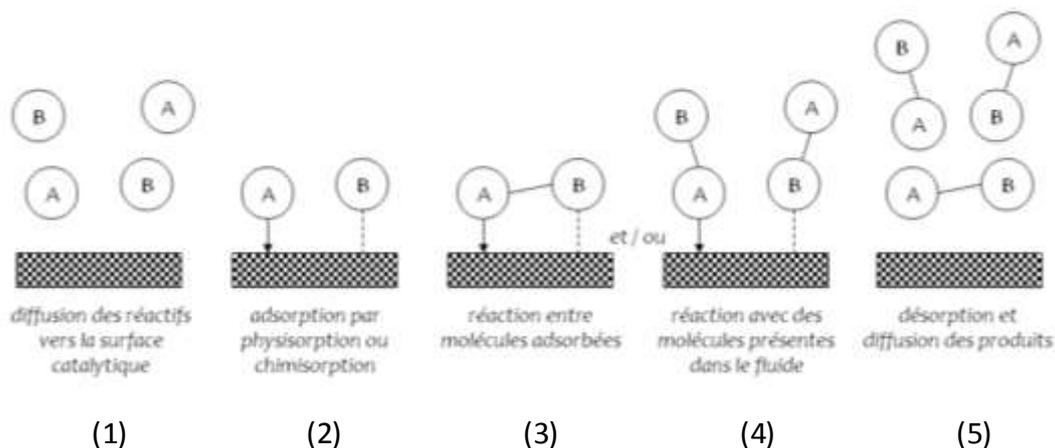


Figure V- 1 : Etapes d'une réaction en catalyse hétérogène [1]

Les différentes étapes d'une réaction en catalyse hétérogène (Figure V- 1) sont les suivantes :

(1) *Etape de diffusion* : les réactifs s'approchent de la surface du catalyseur. La diffusion externe concerne le milieu entourant le grain de catalyseur : la molécule réactive doit franchir une couche laminaire entourant le grain. La diffusion interne s'effectue dans les pores du catalyseur, elle permet l'accès du réactif à la surface interne du solide, généralement très importante par rapport au volume occupé par un grain de catalyseur [2].

(2) *Etape d'adsorption* : les molécules de réactifs se fixent à la surface du catalyseur, selon un phénomène de physisorption (adsorption physique) et/ou un phénomène de chimisorption (adsorption chimique). La physisorption (des interactions faibles de type Van der Waals) est souvent négligeable en catalyse hétérogène par rapport à la chimisorption. Une interaction forte de type liaison covalente se forme dans ce dernier cas entre les réactifs et le catalyseur, les molécules adsorbées sont alors beaucoup plus réactives que dans le fluide, car beaucoup plus proches les unes des autres.

(3) et (4) *Etape de réaction superficielle* : les réactifs adsorbés réagissent soit avec d'autres molécules également adsorbées à la surface du catalyseur (mécanisme de Langmuir-Hinselwood), soit directement avec des molécules présentes dans le fluide (mécanisme d'Eley-Rideal).

(5) *Etape de désorption* : les produits obtenus sont séparés de la surface catalytique puis diffusent dans le milieu. Dans le cas d'une chimisorption, cette étape est plus lente que dans le cas d'une physisorption, car beaucoup plus énergétique.

La Figure V- 2 schématise (selon Le Page [2]) l'évolution de la concentration en réactif et de la température dans le milieu réactionnel lors du passage de la phase fluide (C_h, T_h) à la surface du catalyseur (C_s, T_s) et qu'il pénètre à l'intérieur du grain de catalyseur, dans le cas d'une réaction exothermique.

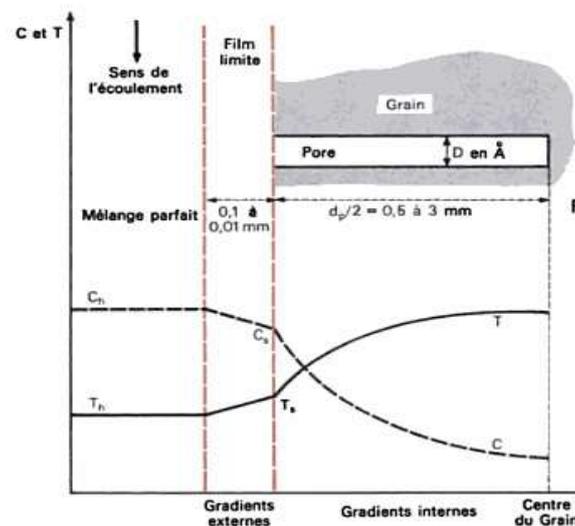


Figure V- 2 : Limitations diffusionnelles internes et externes dans le cas d'une réaction exothermique

Les réactions catalytiques comportent une série de processus qui peuvent influencer sur la cinétique globale ; (i) le transport des molécules de réactif à partir de la phase solvant majoritaire à la surface des particules de catalyseur, puis dans les pores du catalyseur; (ii) l'adsorption d'au moins un réactif sur un site catalytique et (iii) la réaction chimique qui se produit [3].

Si la vitesse de transfert des réactifs est inférieure à la vitesse de réaction, la vitesse de réaction apparente mesurée lors des tests catalytiques est en fait celle de la diffusion. Il existe deux types de limitations diffusionnelles : la diffusion interne et la diffusion externe. Afin de déterminer la vitesse de réaction, il est important d'évaluer l'importance des limitations par

les transports diffusionnels. Ce chapitre présentera donc d'abord les résultats concernant l'évaluation des limites diffusionnelles pour la réaction d'oxydation totale du toluène.

Plusieurs modèles cinétiques ont été choisis et testés pour décrire la cinétique de l'oxydation totale du toluène [4]. Le premier modèle est une simple loi de puissance, qui est une expression uniquement mathématique qui ne représente pas la chimie de la réaction. Toutefois, cette équation peut être utilisée comme indication ou à des fins de comparaison, même si elle ne fournit pas d'informations sur le mécanisme de réaction. Un second type de modèle cinétique a été choisi, basé sur deux mécanismes impliquant soit une réaction entre l'oxygène adsorbé (chimi-ou physisorbé) et la molécule de réactif adsorbée à la surface (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood), soit une réaction entre l'oxygène adsorbé et le réactif en phase gaz (mécanisme Eley-Rideal). Ces deux mécanismes sont basés sur le modèle de Langmuir [4]. Le troisième modèle cinétique est fondé sur le mécanisme d'oxydoréduction de Mars-van Krevelen qui est le plus couramment admis pour décrire les réactions d'oxydation sélectives et totales [6]. Dans ce cas, l'oxydation catalytique d'hydrocarbures comporte deux étapes fonctionnant de manière cyclique. Dans une première étape, l'hydrocarbure réagit avec l'oxygène de réseau du catalyseur conduisant à la formation de produits d'oxydation et à la réduction du catalyseur oxyde métallique. Dans une seconde étape, l'oxyde métallique réduit est réoxydé par l'oxygène présent dans l'alimentation en gaz du réacteur.

L'expression de la vitesse de réaction peut être exprimée simplement selon une loi de puissance ou de façon plus complexe lorsqu'elle est dérivée des modèles de Langmuir ou du modèle de Mars-van Krevelen. Tous les résultats obtenus en utilisant ces différentes équations représentant la vitesse de réaction seront présentés et discutés dans la seconde partie de ce chapitre. Toutes ces expressions présentent une constante de vitesse apparente (K), qui suit l'équation d'Arrhenius [5, 7, 8] et permet de relier la température de réaction à la constante K et s'écrit comme suit :

$$K = K_0 \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad \text{Équation V-1}$$

Où E_A est l'énergie d'activation (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits ($kJ/mol \cdot K$), K_0 le facteur préexponentiel, T la température de réaction (K).

Le suivi cinétique de plusieurs tests catalytiques a donc été mis en œuvre afin d'acquérir assez de données pour évaluer, comparer et déterminer le modèle cinétique représentant le mieux la réaction d'oxydation catalytique totale du toluène.

Des tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer d'éventuelles limitations par le transfert de matière, puis d'évaluer l'énergie d'activation apparente de la réaction.

Il est bien évident que la vitesse de réaction dépend de la composition du catalyseur et de sa méthode de préparation [7]. Le catalyseur le plus actif à base d'oxyde mixte 50 % Mn - 50 % Cu (constitué uniquement de la phase $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) est donc choisi pour l'étude cinétique.

V.II. Etude cinétique

V.II.1. Evaluation des limitations diffusionnelles externes

Les éventuelles limitations diffusionnelles externes ont été évaluées par la réalisation de plusieurs expériences avec différentes quantités de catalyseur. Afin de déterminer l'influence de la quantité de catalyseur, et donc de la variation du temps de contact, plusieurs expériences ont été mises en œuvre avec différentes quantités d'oxyde mixte Cu-Mn dans le lit catalytique. La Figure V- 3 représente la conversion du toluène en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur placées dans le lit catalytique. La hauteur du lit catalytique a été maintenue constante afin d'assurer un bon mélange et une bonne montée en température du mélange gazeux entrant dans le réacteur, ce qui permet une homogénéité des mesures. Une fois l'oxyde pesé, il est mélangé à de la poudre de quartz, en quantité variable, afin d'atteindre un volume catalytique et une hauteur totale du lit de catalyseur fixes et identiques aux expériences précédentes.

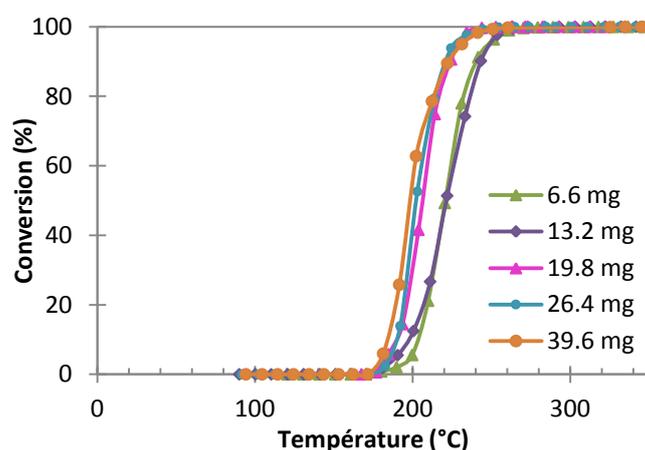


Figure V- 3 : Effet de la variation de la quantité de catalyseur sur la conversion du toluène

D'après la Figure V- 3, les courbes conversion-température obtenues peuvent être aisément classées en deux catégories. La première catégorie est constituée des expériences réalisées avec 6,6 et 13,2 mg d'oxyde (correspondant à 5 et 10 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique), et les résultats montrent une conversion totale du toluène à 270 °C. La seconde

catégorie, constituée des expériences réalisées avec 19,8, 26,4 et 39,6 mg d'oxyde (correspondant à 15, 20 et 30 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique), donne de meilleurs résultats, puisque le toluène est totalement converti à une température inférieure à celle obtenue précédemment, soit 240 °C. Il est clair qu'à partir de 19,8 mg d'oxyde (15 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique) il n'y a pas d'intérêt à augmenter la quantité d'oxyde en gardant tous les autres paramètres constants. En d'autres termes, puisque les résultats obtenus avec de plus grandes quantités de catalyseur, tous les autres paramètres étant gardés constants par ailleurs, n'augmentent pas proportionnellement à la quantité de catalyseur engagée dans la réaction, on se trouve alors en régime diffusionnel externe.

Pour éviter d'être en régime diffusionnel externe et donc d'accumuler des données cinétiques qui ne refléteraient que la diffusion et non la réaction chimique, il est donc préférable d'utiliser un lit catalytique qui contient 19,8 mg de catalyseur, correspondant à 15 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique.

L'étude de l'effet de la variation du débit total de gaz (débit d'alimentation) sur l'activité catalytique peut également permettre de mettre en avant la présence d'un régime diffusionnel externe [7, 9]. Pour cela, différents débits de gaz ont été testés en gardant un rapport débit/masse de catalyseur constant (WHSV constant) et un rapport O₂ /toluène constant. La Figure V- 4 représente la conversion du toluène en fonction de la température pour les trois débits de gaz suivants : 50, 100 et 150 ml/min.

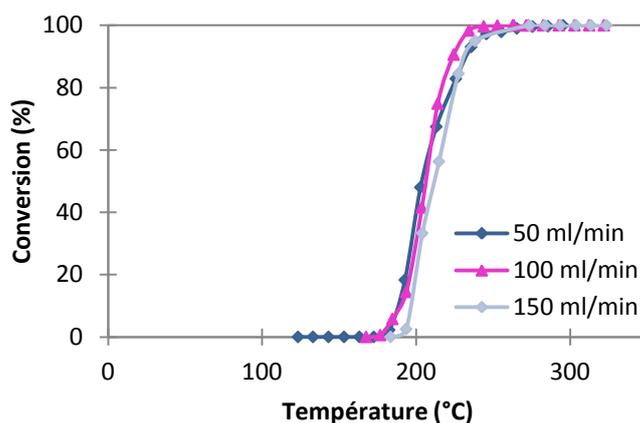


Figure V- 4 : Effet de la variation du débit total de gaz sur la conversion du toluène

Les résultats montrent que quel que soit le débit de gaz, le profil de conversion est identique dans les trois cas, ce qui indique l'absence d'effets de transfert de masse externe [7] pour les expériences de cinétique dans les conditions choisies pour cette étude. Ainsi, la conversion de

toluène n'est pas influencée par la variation du débit d'alimentation. Pour des raisons pratiques, le débit de gaz utilisé ultérieurement sera de 100 ml/min.

V.II.2. Evaluation des limitations diffusionnelles internes

Les éventuelles limitations diffusionnelles internes ont été évaluées par la réalisation de plusieurs expériences. L'étude de l'effet de la taille des grains du catalyseur sur l'activité catalytique permet de mettre en avant la présence d'un régime diffusionnel interne [7, 9]. Différentes tailles de grains d'oxydes ont donc été testées. La taille des grains du catalyseur a été contrôlée à l'aide de tamis qui ne permettent pas d'avoir une taille de grains unique, mais plutôt une gamme de taille. Trois gammes différentes ont donc été sélectionnées. La petite taille concerne les échantillons dont le diamètre moyen est compris entre 50 et 150 μm , la gamme de tailles moyennes est comprise entre 150 et 250 μm et enfin la gamme de grandes tailles est comprise entre 250 et 350 μm . la Figure V- 5 représente la conversion du toluène en fonction de la température pour des catalyseurs oxyde mixte cuivre-manganèse de tailles de grains différents.

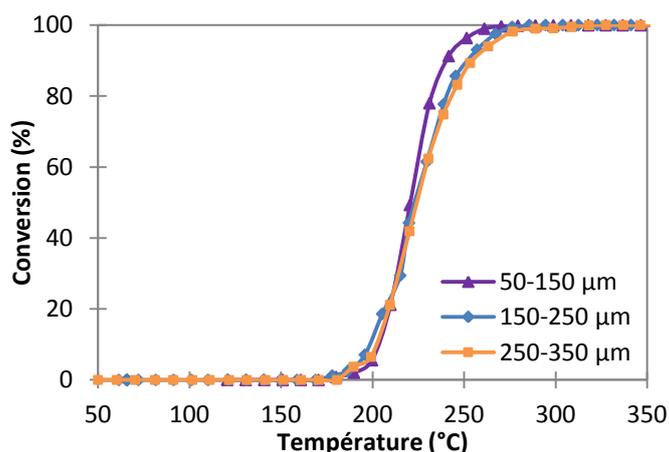


Figure V- 5 : Effet de la variation de la taille des grains de catalyseurs sur la conversion du toluène

Le profil de conversion pour des tailles de grains de catalyseur comprises entre 150 et 250 μm (moyen) et 250 et 350 μm (grand) sont identiques. Par contre, ils sont légèrement différents à haute conversion du profil obtenu en utilisant le catalyseur de plus petite taille de grain comprise entre 50 et 150 μm .

En théorie, pour être en régime chimique il faut que le module de Thiele soit le plus petit possible ce qui correspond à une taille de particule la plus petite possible.

En effet, le module de Thiele est un nombre sans dimension utilisé pour caractériser le facteur limitant pour une réaction catalytique hétérogène avec un catalyseur poreux. Il donne le

rapport entre la vitesse de réaction sur le catalyseur et le flux de réactifs se déplaçant vers le catalyseur par diffusion.

Le module de Thiele est défini par rapport au réactif limitant A de la manière suivante [10]:

$$\varphi = \sqrt{\frac{R ([C_A]) L^2}{D_{e_A} C_A}} \quad \text{Équation V-2}$$

Avec: $R ([C_A])$ vitesse de réaction, C_A concentration en réactif A, D_{e_A} diffusivité effective du composé A dans les grains du catalyseur et L la longueur caractéristique. La longueur caractéristique est décrite par le diamètre équivalent d_e du grain qui est défini comme étant :

$$L = d_e = \frac{6V}{S} \quad \text{Équation V-3}$$

Avec V le volume du grain et S sa surface.

Si le module de Thiele est petit ($\varphi \ll 1$) (ce qui correspond aux petits diamètres des grains), la réaction est considéré comme l'étape limitante (régime chimique). Dans le cas contraire ($\varphi \gg 1$), c'est le transfert des réactifs qui est limitant (régime diffusionnel).

Afin de limiter le transfert de matière interne seuls les grains de catalyseur appartenant à la gamme 50-150 μm (petit) seront utilisés pour la suite de l'étude cinétique.

V.II.3. Étude des effets thermiques

Les effets thermiques sont importants puisque l'oxydation totale du toluène est très exothermique (chaleur de combustion du toluène : 3739,8 kJ/mol), ce qui conduit à une augmentation de la température adiabatique [9]. Pour vérifier l'influence des effets thermiques, il est possible d'effectuer des tests catalytiques en présence et en absence du matériau inerte habituellement ajouté au lit catalytique, soit dans ce cas le quartz, afin d'évaluer son influence sur la conversion. Si l'ajout de quartz ne modifie pas la conversion, les effets thermiques sont alors considérés comme négligeables [7].

La même masse de catalyseur a été utilisée pour les deux tests présentés sur la Figure V- 6, avec dans un premier cas l'oxyde dilué avec du quartz (15 % massique d'oxyde/quartz, soit les conditions de tests classiques) et dans le deuxième cas l'oxyde pur, qui est introduit dans le réacteur. Dans les deux cas, la même hauteur de lit catalytique a été maintenue avec une

taille de grain de catalyseur comprise entre 50 et 150 μm , une concentration de 1000 ppm en toluène et un débit total de 100 ml/min.

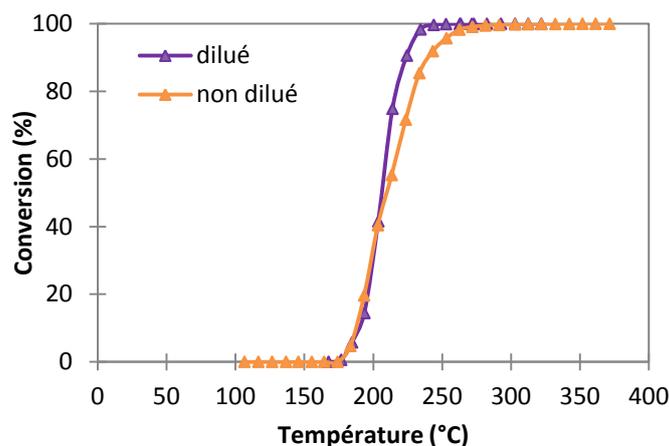


Figure V- 6 : Effet de la dilution du catalyseur sur la conversion du toluène

La Figure V- 6 représente la conversion du toluène en fonction de la température en utilisant comme catalyseur de l'oxyde dilué avec du quartz ou de l'oxyde non dilué. D'importantes différences dans les performances du catalyseur ont été observées à conversions élevées (> 60 %). En présence de quartz, l'activité du catalyseur est améliorée puisque la conversion totale de toluène est atteinte pour une température de 240 °C alors qu'en absence de quartz la conversion complète du toluène n'est atteinte qu'à 270 °C. Cependant, pour les T50 et T10 (températures correspondant respectivement à 50 % et 10 % de conversion du toluène), aucune différence notable de comportement n'a été observée. Il est donc possible de conclure qu'en dépit de la forte exothermicité de la réaction, l'influence des effets thermiques n'apparaît qu'à forte conversion, probablement en raison du faible diamètre du réacteur et de la vitesse du gaz relativement élevée utilisée dans les expériences.

Toutefois, la dilution permet d'homogénéiser la concentration du toluène au sein du lit de catalyseur, et d'avoir au sein du lit catalytique une concentration de toluène aussi proche que possible de la concentration du gaz d'alimentation. En effet, lors de l'utilisation du catalyseur pur, la chute de conversion observée (au-delà de 50 %) pourrait également être liée à la création de chemins préférentiels dans le lit catalytique créant de fortes disparités de concentration du réactif au sein du catalyseur. Ces résultats ont donc permis de montrer l'importance de la dilution de l'oxyde catalytique. Le quartz sera donc utilisé pour diluer le catalyseur dans la suite de ce travail.

V.II.4. Etude de la variation de la concentration en toluène

Étudier la variation de la concentration en toluène avec un rapport de débit oxygène / toluène constant permet de vérifier l'efficacité de l'oxyde mixte quelle que soit la concentration en réactif dans le gaz, ainsi que de déterminer l'ordre de réaction apparent par rapport au toluène. La Figure V- 7 représente la conversion du toluène en fonction de la température pour différentes concentrations en toluène (300, 500 et 1000 ppm) avec un rapport de débit oxygène/toluène constant et l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ comme catalyseur (15 % masse d'oxyde/quartz, taille des grains 50-150 μm).

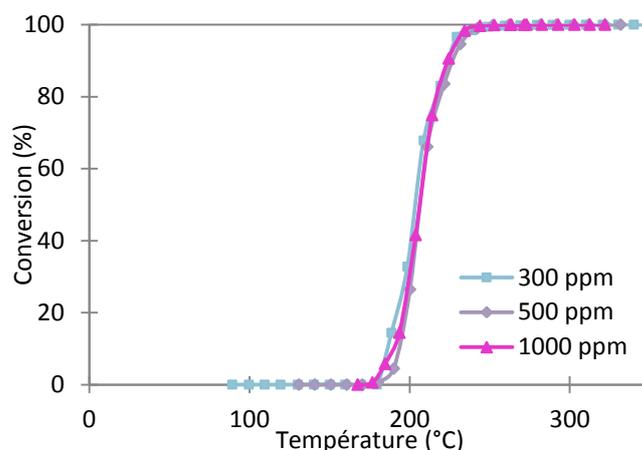


Figure V- 7 : Effet de la variation de la concentration du toluène avec un rapport O_2 /toluène constant

Les résultats montrent que quelle que soit la concentration en réactif, les profils de conversion obtenus sont identiques. Le toluène est complètement converti à une température de 240 °C. Ainsi quelle que soit la concentration en toluène dans l'alimentation cela n'a pas d'incidence sur la conversion.

Il serait également intéressant, de vérifier le profil de conversion du toluène en faisant varier la concentration en toluène et également le rapport de débit oxygène/toluène (avec une teneur en oxygène de 16 % vol). La Figure V- 8 représente la conversion du toluène en fonction de la température pour différentes concentrations en toluène avec un rapport de débit oxygène/toluène variable.

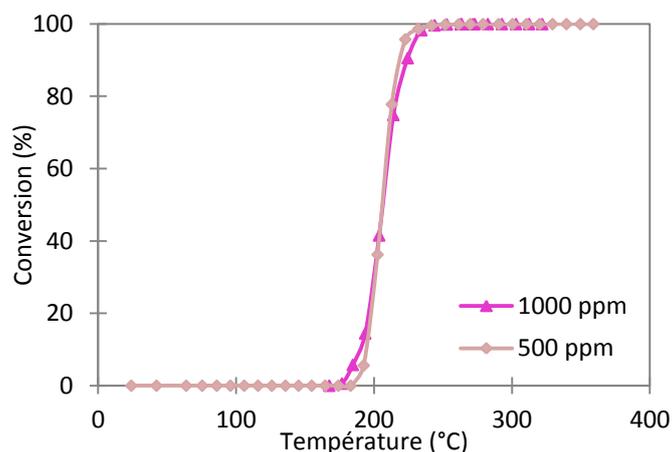


Figure V- 8 : Effet de la variation de la concentration du toluène avec un rapport O₂/toluène variable

Les résultats montrent des profils de conversion identiques quelle que soit la concentration en toluène et malgré un rapport de débit oxygène/toluène différent.

V.III. *Modèle cinétique*

Les résultats expérimentaux ont permis de prouver qu'il n'y a pas de limitation par le transfert de masse et que la combustion catalytique du toluène est d'ordre zéro par rapport à l'oxygène, et d'ordre 1 par rapport au toluène. Ce résultat n'est pas très surprenant, car les résistances aux transferts de matière sont généralement négligeables pour les réacteurs à lits fixes [5].

La Figure V- 9 représente le schéma d'un réacteur à lit fixe assimilé à un réacteur piston :

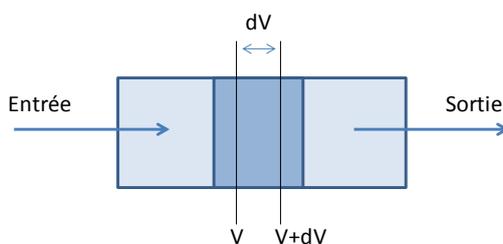


Figure V- 9 : Schéma d'un réacteur piston

Il est donc possible d'établir un bilan de matière de la réaction. La forme générale du bilan de matière [10] est comme suit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de} \\ \text{matière} \\ \text{entrant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit} \\ \text{de} \\ \text{production} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de} \\ \text{matière} \\ \text{sortant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit} \\ \text{d'accumulation} \end{array} \right\}$$

Dans le présent travail, la réaction d'oxydation catalytique se fait en continu ce qui n'implique pas d'accumulation dans le réacteur. Le bilan se réduit donc à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de} \\ \text{matière} \\ \text{entrant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit} \\ \text{de} \\ \text{production} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de} \\ \text{matière} \\ \text{sortant} \end{array} \right\}$$

Le débit de matière en une section du réacteur (dV) est exprimé au moyen de quantités mesurables comme suit :

$$F_i(V) + R_{tol} dV = F_i(V + dV) \quad \text{Équation V-4}$$

$$R_{tol} = \frac{dF_i}{dV} \quad \text{Équation V-5}$$

Avec : $F_i(V)$ et $F_i(V + dV)$ les débits volumiques à l'entrée et à la sortie de la section dV respectivement, R_{tol} est la vitesse d'oxydation du toluène (ml/h.m^3)

En termes de poids de catalyseur, un différentiel de débit molaire peut être proposé comme suit:

$$R_{tol} = \frac{dF_i}{dm_{cat}} \quad \text{Équation V-6}$$

Avec R_{tol} , la vitesse d'oxydation du toluène (ml/h.mg) qui correspond à une réaction avec un réacteur à lit fixe isotherme.

Afin de corrélérer au mieux les résultats expérimentaux avec les différents modèles cinétiques, chaque modèle sera discuté indépendamment.

Une collaboration avec le Prof. Miguel Ángel Gómez García et M. Noel Andrés Gómez Mendoza de l'Universidad Nacional de Colombia (*Laboratory of Process Intensification and Hybrid Systems. Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales*) nous a permis de d'effectuer les calculs cinétiques.

V.III.1. Modèle de loi de puissance (LP)

La loi de puissance (LP) cinétique a été choisie comme première approximation, comme le proposent également Duprat et al. [3] et Hu et al. [7]. Elle exprime la vitesse d'oxydation du toluène en fonction des concentrations en toluène et en oxygène, chacune étant respectivement affectée d'un coefficient puissance spécifique, n et m . L'expression cinétique donnée par la loi de puissance est sous la forme suivante :

$$R_{tol} = K P_{tol}^n P_{O_2}^m \quad \text{Équation V-7}$$

Où R_{tol} est la vitesse de la réaction ($\text{mol/m}^3\text{s}$), K la constante de vitesse apparente (s^{-1}), P_{tol} la pression partielle de toluène (mol/m^3), P_{O_2} la pression partielle en O_2 (mol/m^3), n et m les exposants de la vitesse de réaction [6].

1. Méthode de modélisation

L'expression cinétique donnée par la loi de puissance présente une constante de vitesse apparente (K), qui suit l'équation d'Arrhenius et permet de relier la température de réaction à la constante K et s'écrit comme suit :

$$K = K_0 \exp(-E_A/RT) \quad \text{Équation V-8}$$

Où E_A est l'énergie d'activation (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$), K_0 le facteur préexponentiel, et T la température de réaction (K).

La procédure d'ajustement consiste à résoudre l'Équation V-6 qui est fonction des paramètres cinétiques inclus dans l'Équation V-7 et l'Équation V-8. Cette dernière (Équation V-6) est résolue numériquement avec une méthode d'intégration de type Runge-Kutta (méthodes d'analyses numériques d'approximation de solutions d'équations différentielles).

Ainsi, d'après les données expérimentales disponibles de l'évolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction (pour éviter les problèmes de convergence seules les données relatives à la conversion de 1 % à 99 % ont été prises en compte), pour chaque température, une valeur de K est supposée pour commencer les calculs.

Si la conversion calculée du toluène correspond à la valeur observée expérimentalement (l'erreur est comprise dans un domaine de tolérance) K est acceptée comme la solution pour cette température. Si l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est trop important, une nouvelle valeur de K est recalculée par la méthode de Newton-Raphson (algorithme permettant de trouver numériquement une approximation précise) et la procédure d'ajustement recommence. Enfin, avec les valeurs de K obtenues, la courbe d'Arrhenius peut être construite.

2. Résultats et discussion

Après plusieurs essais avec différentes valeurs des exposants n et m dans les calculs de modélisation (non représentés ici), les meilleurs résultats ont été obtenus avec $n=1$ et $m=0$, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats tirés de la littérature.

Les études cinétiques issues de la littérature concernant l'oxydation totale des composés organiques volatils a montré que les termes exponentiels n et m de l'Équation V-7 peuvent être 1 et 0, respectivement (Florea et al. [11], Alifanti et al. [12], Masui et al. [13]).

Everaert et al. [5] ont aussi prouvé que la réaction est du premier ordre par rapport au COV. Après, avoir étudié l'influence de la concentration d'alimentation en toluène et en trichloréthylène avec un temps de contact constant (avec $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ déposé sur un métal frité comme catalyseur). ainsi, la concentration d'alimentation n'affecte pas la conversion. Le même résultat a été obtenu par Krishnamoorthy et al. [14] pour différentes concentrations de 1,2-dichlorobenzène.

L'ordre 0 par rapport à l'oxygène signifie que la variation de sa concentration n'a pas d'effet sur la vitesse de réaction, ce qui permet de s'affranchir de ce terme dans l'Équation V-7. Des résultats similaires ont été publiés dans la littérature, notamment par Krishnamoorthy et al. [14] qui ont constaté qu'à faible concentration en O_2 , la conversion en 1,2-dichlorobenzène devient dépendante de la concentration en oxygène. Plus la concentration en O_2 augmente plus la vitesse de réaction augmente jusqu'à atteindre un plateau pour une concentration supérieure à 3 % vol, ce qui permet de conclure que lorsque l'oxygène est en excès, sa concentration n'a pas d'influence directe sur la vitesse de réaction.

La Figure V- 10 représente le tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ calculé à partir des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg correspondant respectivement à 5, 10, 15, 20 et 30 % en masse d'oxyde dans le lit de catalyseur.

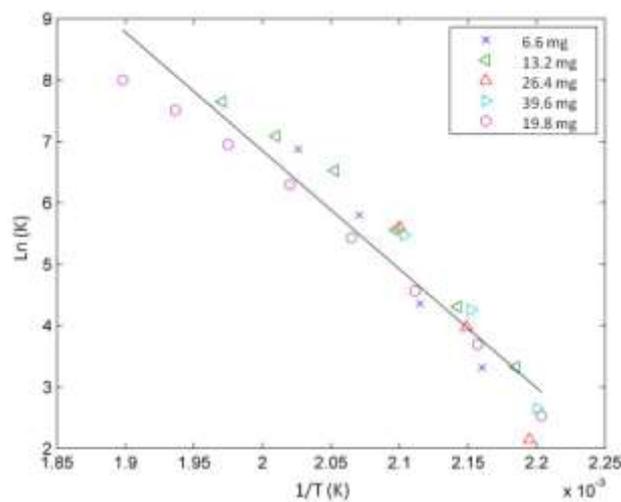


Figure V- 10 : Courbes d'Arrhenius calculées à partir des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg correspondant respectivement à 5, 10, 15, 20 et 30 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique.

Les différents points convergent vers une droite. Ainsi d'après la loi d'Arrhenius, il est possible de calculer à la fois l'énergie d'activation apparente sans dimension (E_A/R) et le facteur pré-exponentiel (K_0) lié au paramètre K .

Le modèle ajusté a été testé pour simuler les conditions expérimentales réellement utilisées. Ainsi, les courbes de conversions correspondant à 6,6 mg, 13,2 mg et 26,4 mg d'oxyde (correspondant respectivement à 5 %, 10 % et 20 % en masse d'oxyde) ont été simulées. Cela a été possible, car les conditions opératoires telles que les débits et la concentration en réactifs sont identiques, la seule variation de paramètre est la quantité de catalyseur. La Figure V- 11, représente les données expérimentales comparées aux résultats de la simulation, ce qui confirme la qualité de l'ajustement.

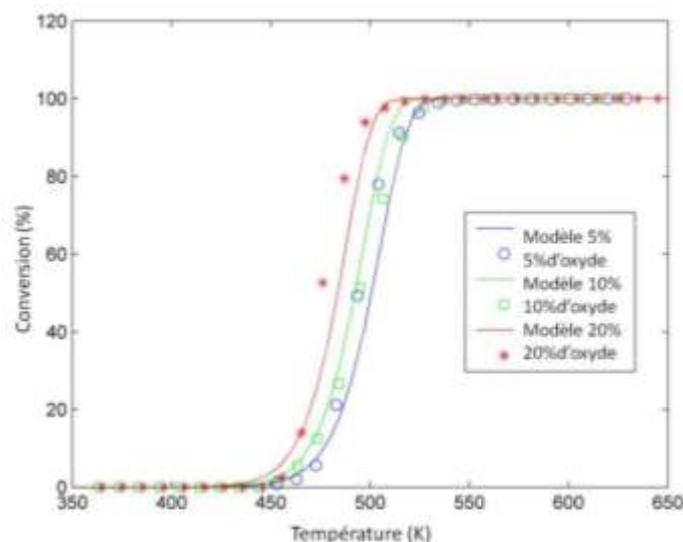


Figure V- 11 : Comparaison entre la simulation et les données expérimentales des masses d'oxyde de: 6,6 mg, 13,2 mg et 26,4 mg correspondant respectivement à 5, 10 et 15 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique.

Les courbes de conversion présentent une forme sigmoïde très régulière. L'effet d'une température plus élevée est équilibré par l'épuisement des réactifs qui ralentit la réaction.

D'après la Figure V- 11, il est possible de constater pour des conversions faibles (~ 0 %) et élevées (~ 100 %), les conversions modélisées sont proches des données expérimentales, mais dans les zones centrales l'écart est plus important. En fait, une intersection (croisement de données) se produit entre les ensembles de données correspondant à 6,6 mg et 13,2 mg d'oxyde, à environ 50 % et 90 % de conversion, ce qui est expérimentalement illogique en raison de la plus grande quantité de catalyseur utilisée dans le test avec 13,2 mg d'oxyde (deux fois plus élevé que pour 6,6 mg de catalyseur). Les erreurs intrinsèques expérimentales dues aux techniques analytiques utilisées lors des expériences pourraient être la cause des problèmes de modélisation observés.

Afin de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, chaque ensemble de données a été analysé séparément et par groupes (tel que présenté dans la Figure V- 11). Une routine Matlab a été créée pour sélectionner, pour chaque test catalytique séparément, les données de conversion comprises entre 1 % et 99 %. Ce filtre permet d'éviter des problèmes de convergence dus aux points expérimentaux extrêmes. Ensuite, une nouvelle simulation utilisant l'ensemble des données ainsi filtré, a été réalisée. Ainsi, 35 points ont été inclus pour s'adapter au modèle cinétique et aux données expérimentales. Les résultats sont présentés dans la Figure V- 12.

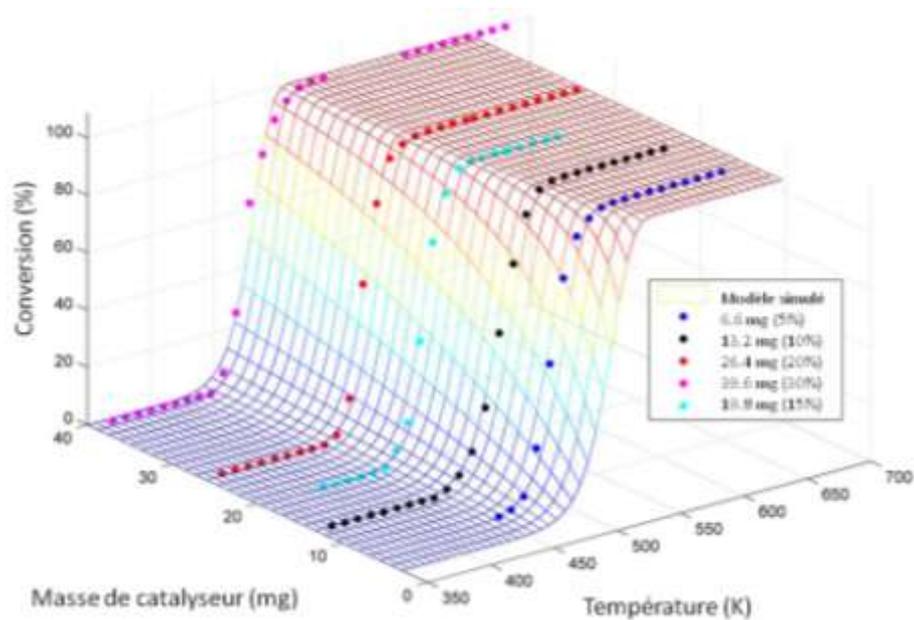


Figure V- 12 : Comparaison entre le modèle simulé et l'ensemble des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg correspondant respectivement à 5, 10, 15, 20 et 30 % en masse d'oxyde dans le lit catalytique.

Sur la Figure V- 12, il est possible d'observer la simulation du modèle cinétique. La surface attribuée à la simulation du modèle suit étroitement les points des données. Toutefois, lorsqu'une grande quantité de données est utilisée pour la simulation, la précision peut être affectée par l'incertitude expérimentale inhérente, causant de plus grandes erreurs ou des écarts lors de la simulation.

Le Tableau V-1 regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus après l'ajustement des données. Le coefficient de corrélation obtenu pour l'équation d'Arrhenius est 0,93 (Tableau V-1) et correspond au meilleur ajustement des données. L'énergie d'activation obtenue est de 159,9 kJ/mol. Cette dernière sera comparée aux données de la littérature plus loin dans ce chapitre.

Tableau V-1 Paramètres cinétiques de l'équation d'Arrhenius obtenus après ajustement des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg

Paramètre	Valeur
$K_0(\text{mL/h}\cdot\text{mg}\cdot\text{mmol}^2)$	$5,5567 \times 10^{19}$
Coefficient de corrélation (courbe d'Arrhenius)	0,93
E_A (kJ/mol)	159,9

Après avoir estimé les différents paramètres cinétiques, il est intéressant de comparer les données expérimentales aux données calculées pour la conversion du toluène à partir de l'expression cinétique LP (loi de puissance). La Figure V- 13 représente le tracé des valeurs expérimentales de la conversion ($x_{exp,n}$) en fonction de la conversion calculée par le modèle cinétique LP ($x_{calcLP,n}$).

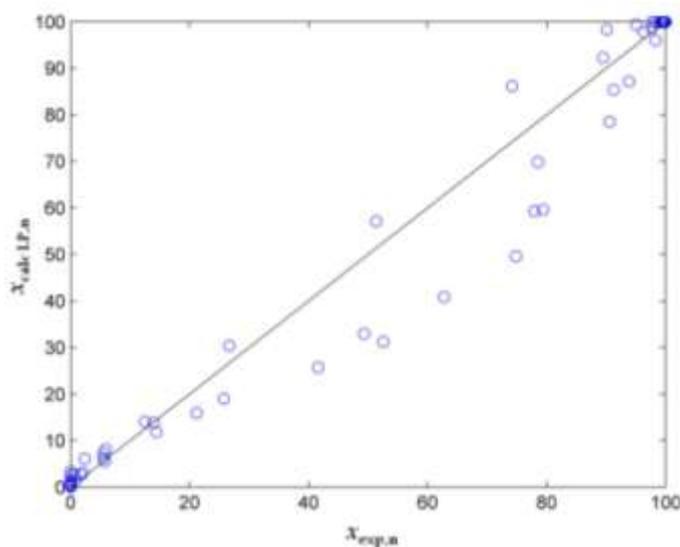


Figure V- 13 : Comparaison entre la conversion expérimentale et la conversion calculée utilisant l'expression cinétique LP

Les résultats montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et calculés à partir du modèle cinétique LP, pour les valeurs extrêmes de conversion (pour des conversions proches de 0% et 100%). En revanche, l'accord entre données expérimentales et calculées est beaucoup moins bon pour les valeurs de conversion comprises entre 20 et 80%.

3. Comparaisons avec la littérature

Le Tableau V-2 regroupe les résultats des paramètres de l'équation d'Arrhenius, pour l'oxydation totale du toluène en phase gaz, issus de la littérature et ceux obtenus dans le présent travail.

Tableau V-2 : Comparaison des énergies d'activation apparentes, obtenus avec le modèle de loi de puissance (LP), avec celles de la littérature pour la combustion du toluène

Catalyseur (% massique de la phase1/support)	E_A (kJ/mol)	Ref.
10% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	102 ± 3	<i>Saqer et al [15]</i>
15% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	93 ± 5	
30% MnO/ γ -Al ₂ O ₃	125 ± 7	
60% MnO/ γ -Al ₂ O ₃	145 ± 5	
50% CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	74 ± 3	
75% CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	70 ± 8	
10% CuO-60% MnO/ γ -Al ₂ O ₃	165 ± 11	
30% MnO-50% CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	128 ± 8	
15% CuO-75% CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	146 ± 5	
CeO ₂	65 ± 12	<i>Delimaris et al. [16]</i>
Cu _{0.05} Ce _{0.95}	83 ± 5	
Cu _{0.15} Ce _{0.85}	83 ± 8	
Cu _{0.25} Ce _{0.75}	84 ± 7	
Cu _{0.5} Ce _{0.5}	82 ± 4	
CuO	120 ± 16	<i>Choudhary et al. [8]</i>
ZrO ₂ dopé Fer	109,1	<i>Masui et al [13]</i>
5% Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ - Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	88	
7% Pt CeO ₂ -ZrO ₂ - Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	62	
9% Pt/ CeO ₂ -ZrO ₂ - Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	42	
Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	159,9	Présent travail

D'après le Tableau V-2, l'énergie d'activation apparente obtenue est de 159,9 kJ/mol. Cette valeur est légèrement plus élevée que celles obtenues dans la littérature, mais reste dans la gamme des énergies d'activation usuelles rapportées pour la combustion complète des

hydrocarbures. Les valeurs obtenues dans ce travail sont donc relativement cohérentes, ce qui pourrait valider les calculs du modèle cinétique LP.

En conclusion, le modèle de loi de puissance (LP) a été utilisé pour ajuster les courbes expérimentales de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. Dans ce modèle, quatre paramètres ont été ajustés: deux étaient les exposants de la pression d'oxygène et de toluène, et les deux autres étaient reliés à la constante de vitesse déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius. Bien que le modèle de loi de puissance soit seulement mathématique et ne soit pas directement relié au mécanisme de la réaction [17], il est en raison de sa simplicité, très utile en première approche et a notamment permis d'obtenir des valeurs des paramètres cinétiques vraiment proches de ceux rapportés dans la littérature pour des oxydes similaires.

Dans certains cas, le modèle de loi de puissance a été jugé suffisant pour représenter la combustion catalytique des COV. Wang Chou et al. [18], par exemple, ont démontré qu'une équation du premier ordre par rapport à la concentration en COV et une dépendance de température Arrhenius de la constante cinétique étaient suffisantes pour décrire la combustion catalytique du benzène et de l'hexane dans l'air sur Cr_2O_3 comme catalyseur. Miranda et al.[19] ont également indiqué qu'une expression de type loi de puissance permet un bon ajustement pour l'oxydation du trichloroéthylène sur des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Il semble que la qualité d'ajustement de paramètres cinétiques pour le modèle de type loi de puissance sur des données d'oxydation catalytique des COV dépend fortement de la nature de l'oxyde ainsi que de la nature des substrats organiques à oxyder [7].

Il est cependant nécessaire d'utiliser d'autres modèles cinétiques plus élaborés prenant en compte le mécanisme de réaction afin de tenir compte du comportement observé du catalyseur pour l'oxydation catalytique du toluène.

V.III.2. Modèle de Langmuir (La)

Il existe deux mécanismes basés sur le modèle de Langmuir [5], le premier de type Langmuir – Hinshelwood et le second de type Eley – Rideal.

Dans le mécanisme de type Langmuir – Hinshelwood (LH), la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à la réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Dans le cas de l'oxydation de composés organiques volatils, ce mécanisme implique une réaction de surface entre l'oxygène et le COV. L'adsorption de l'oxygène et du COV peuvent être dissociative ou non avec une compétition des réactifs entre eux possible.

Dans le cas du mécanisme de type Eley – Rideal et contrairement au mécanisme précédent, ici la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée [20]. Dans le cas de l'oxydation catalytique des COV, seul le COV ou l'oxygène est adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui permet de dire que la réaction a lieu entre une molécule de COV adsorbée et une molécule d'oxygène dans la phase gaz ou bien l'inverse.

Dans le cas du toluène le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est le plus reporté dans la littérature [7,21] et fournit en général un meilleur ajustement des données cinétiques [8]. Pour cette raison, seul ce mécanisme sera étudié.

L'expression cinétique, basée sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood, proposée pour l'oxydation totale du toluène en phase gaz (par exemple, Hu et al. [7]) est complexe, elle est présentée dans l'Équation V-9.

$$R_{tol} = \frac{K \cdot P_{Tol} \cdot P_{O_2}}{\left(\frac{1}{K_{Tol}} + P_{Tol}\right) \cdot \left(\frac{1}{K_{O_2}} + P_{O_2}\right)} \quad \text{Équation V-9}$$

où : R_{tol} est la vitesse de la réaction ($\text{mol/m}^3\text{s}$), K la constante de vitesse apparente (s^{-1}), P_{tol} la pression partielle de toluène (mol/m^3), P_{O_2} la pression partielle en O_2 (mol/m^3), K_{O_2} la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène, K_{Tol} la constante de vitesse d'adsorption de toluène.

Cette équation contient des paramètres cinétiques prenant compte non seulement la vitesse de réaction, mais aussi l'adsorption de toluène et d'oxygène, afin de décrire correctement le système réactionnel.

1. Méthode de modélisation

Pour la modélisation, la constante de vitesse K suit une équation de type Arrhenius (Équation V-1) [7] et on a supposé que les constantes d'adsorption (K_{Tol} et K_{O_2}) suivent une équation de type Van't Hoff [7, 20, 21] (Équation V-10). Ainsi, une dépendance à la température de ces dernières apparaît.

$$K' = K'_0 \exp\left(-\frac{\Delta H'_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Équation V-10}$$

L'Équation V-9 peut alors être exprimée comme suit dans l'Équation V-11.

$$R_{tol} = \frac{K_o \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot P_{Tol} \cdot P_{O_2}}{\left(\frac{1}{K_{Tol}^o \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H_{ads-Tol}}{RT}\right)} + P_{Tol}\right) \cdot \left(\frac{1}{K_{O_2}^o \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H_{ads-O_2}}{RT}\right)} + P_{O_2}\right)}$$

Équation V-11

Par la suite, grâce à une méthode numérique pour minimiser (optimisation) les facteurs pré-exponentiels (K_o, K_{Tol}^o et $K_{O_2}^o$), l'énergie d'activation (E_a) et les chaleurs d'adsorption ($\Delta H_{ads-Tol}, \Delta H_{ads-O_2}$) peuvent être estimées (au total six paramètres, deux pour chaque constante: (K, K_{Tol} et K_{O_2})).

2. Résultats

Des simulations ont été effectuées avec les points valides trouvés à partir de l'ensemble des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg correspondant à respectivement 5, 10, 15, 20 et 30 % d'oxyde. Il s'agit du même ensemble de points expérimentaux que ceux qui ont été utilisés pour la modélisation de la loi de puissance. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Résultats obtenus à partir de la procédure d'ajustement avec le modèle cinétique de Langmuir – Hinshelwood

Paramètre	Valeur
K_o (mol/mg.s)	$6,949 \times 10^7$
K_{Tol}^o (atm ⁻¹)	40,654
$K_{O_2}^o$ (atm ⁻¹)	$8,577 \times 10^{-4}$
E_a (kJ/mol)	108,5
$\Delta H_{ads-Tol}$ (kJ/mol)	-29,98
ΔH_{ads-O_2} (kJ/mol)	-18,34

Par comparaison avec les valeurs données en Tableau V-1 et Tableau V-3, il est possible de constater que l'énergie d'activation du modèle Langmuir – Hinshelwood (LH) est inférieure à celle calculée pour le modèle de loi de puissance (LP). Cependant, le modèle LP ne présente pas de termes spécifiques pour l'adsorption de toluène et d'oxygène comme dans le modèle LH ou d'autres modèles développés pour la catalyse hétérogène, mais ces effets peuvent être inclus dans l'énergie d'activation calculée, ce qui pourrait expliquer la valeur plus importante obtenue pour l'énergie d'activation par le modèle LP.

Les chaleurs d'adsorption du toluène et de l'oxygène sont négatives, puisqu'il s'agit d'un processus exothermique. Cela signifie que les molécules libèrent de l'énergie pendant le processus d'adsorption sur le catalyseur, ce qui correspond, au moins de façon qualitative, à la théorie des phénomènes cinétiques. Le facteur pré-exponentiel, dans l'expression concernant l'adsorption du toluène est 2 à 4 fois plus grand que celui de l'oxygène. Cela pourrait signifier une adsorption rapide et plus forte du toluène sur le catalyseur. Néanmoins, ce terme doit être contrebalancé par l'excès d'oxygène dans le système.

Les différents paramètres obtenus ont été utilisés pour simuler les courbes de conversions pour l'ensemble des données mentionnées précédemment. Les résultats peuvent être observés dans la Figure V- 14. Le modèle ajusté prédit une bonne tendance des données expérimentales, mais la précision à de faibles conversions est mauvaise.

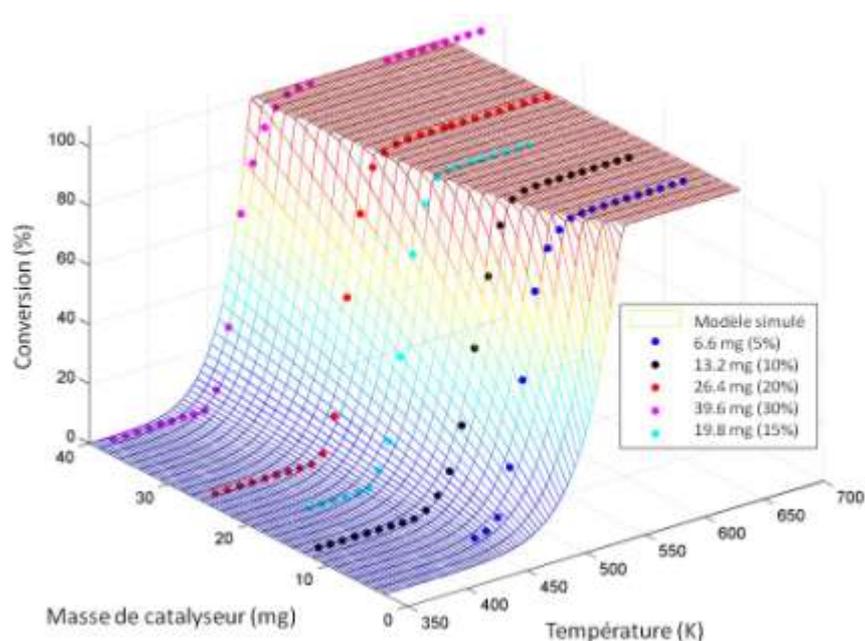


Figure V- 14 : Représentation de la conversion en utilisant l'expression cinétique LH, pour l'ensemble des données expérimentales pour des masses d'oxyde comprises entre 6,6 mg - 39,6 mg correspondant respectivement à une gamme de 5 à 30 % d'oxyde

Après avoir déterminé les différents paramètres cinétiques, il est intéressant de comparer la conversion expérimentale et la conversion calculée à partir de l'expression cinétique LH (Langmuir – Hinshelwood). La Figure V- 15 représente le tracé des valeurs expérimentales de la conversion ($x_{exp,n}$) en fonction de la conversion calculée par le modèle cinétique LH ($x_{calc_{LH,n}}$).

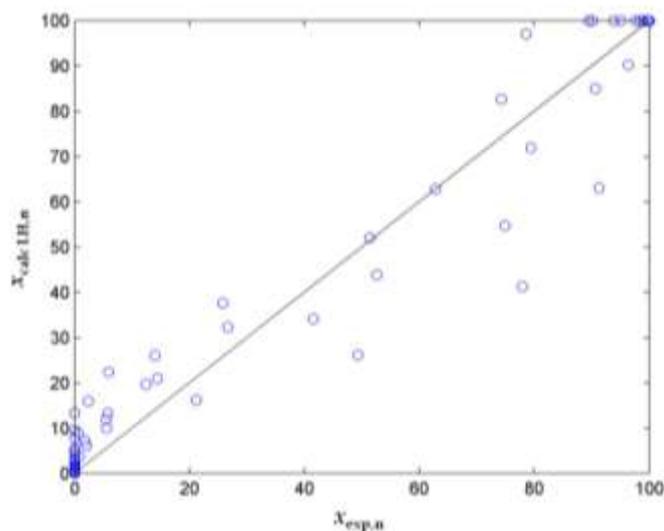


Figure V- 15 : Comparaison entre la conversion expérimentale et la conversion calculée utilisant l'expression cinétique LH

La précision du modèle LH est mauvaise et se trouve inférieure à celle obtenue par la loi de puissance (Figure V- 13) dans tous les domaines de conversion. La loi de puissance est une expression plus simple dans lequel la compensation numérique est en fait plus facile à réaliser et donne ainsi une meilleure simulation des données, bien qu'elle ne représente pas les phénomènes d'adsorption comme dans l'expression cinétique LH. Ces résultats pourraient donc signifier que le modèle LH ne correspond pas au mécanisme d'oxydation totale du toluène catalysée par des oxydes Cu-Mn que l'on étudie dans ce travail.

Il est important de tenir compte du fait que les courbes de conversion augmentent très vite avec la température, d'où, à une température spécifique, une différence entre la conversion expérimentale et calculée proportionnellement importante, même si, à une conversion spécifique, l'écart de température est faible entre les deux. Cela peut expliquer que la dispersion dans les zones moyennes (de 20 % à 90 %), où la conversion augmente plus rapidement avec la température, est plus élevée que dans les zones extrêmes (près de 0 % et 100 %).

3. Comparaisons avec la littérature

Le Tableau V-4 regroupe les résultats des constantes cinétiques, de l'oxydation totale de toluène en phase gaz, issus de la littérature et ceux obtenus par le présent travail.

Tableau V-4 : La comparaison des résultats des constantes cinétiques obtenus avec différentes références dans la littérature

Catalyseur	K		KK _{Tol}		K _{O2}		Ref.
	k _o (mol/g-s)	E _a (kJ/mol)	K _{Tol} ^o (atm ⁻¹)	ΔH _{ads-Tol} (kJ/mol)	K _{O2} ^o (atm ⁻¹)	ΔH _{ads-O2} (kJ/mol)	
CuCe400*	8,65×10 ⁵	109,0	0,2928	- 26,2	8,4 × 10 ⁻³	- 19,5	Hu et al [7]
CuCe600*	7,35 × 10 ⁵	107,2	0,2766	- 26,8	5,3 × 10 ⁻³	- 18,8	
CuCe700*	7,16 × 10 ⁵	106,7	0,2959	- 27,1	5 × 10 ⁻³	- 18,3	
17%Pd/ charbon actif mésoporeux	5,5 × 10 ⁸	82,86	1,77 × 10 ⁻¹⁴	-271,20	1,69 × 10 ⁻⁹	-168,51	Bedia et al. [21]
Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	6,949 × 10 ⁷	108,5	40,654	-29,98	8,58 × 10 ⁻⁴	-18,34	Présent travail

D'après le Tableau V-4, Les enthalpies d'adsorption obtenues (ΔH_{ads-Tol} et ΔH_{ads-O2}) sont négatives, en accord avec un processus exothermique [21].

Il est également possible de constater que les énergies d'activation et les chaleurs d'adsorption sont similaires les unes aux autres, mais les facteurs pré-exponentiels obtenus sont plus élevés dans ce travail. Cela peut sans doute s'expliquer par la présence de résistance par le transfert de matière au cours de certaines expériences. Ces résistances seraient donc incluses dans la constante de vitesse apparente, ce qui donnerait des résultats plus faibles comme ceux rapportés par Hu et al [7]. D'autre part, la présence de manganèse au lieu de cérium peut affecter la performance du catalyseur, menant à des facteurs pré-exponentiels plus élevés pour l'adsorption de toluène et de vitesse de réaction, et un niveau inférieur pour l'adsorption de l'oxygène.

En conclusion, le modèle de Langmuir – Hinshelwood (LH) a été utilisé pour ajuster les courbes expérimentales de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. Dans ce modèle, six paramètres ont été ajustés: ils correspondent aux paramètres d'Arrhenius des 3 constantes cinétiques (vitesse de réaction K, l'adsorption de toluène K_{Tol} et l'absorption d'oxygène K_{O2}).

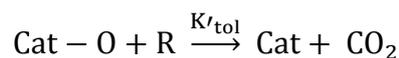
Bien que ce modèle décrive des phénomènes d'adsorption, la précision était plus faible que celle obtenue avec le modèle PL, même si les valeurs obtenues sont proches de celles données dans la littérature pour des oxydes similaires. De plus, les énergies d'activation trouvées dans ce travail pour le modèle LH sont similaires à celles indiquées dans la littérature, il est donc possible d'en déduire une cohérence dans les résultats, ce qui pourrait valider les calculs. Toutefois, il est possible de trouver un modèle cinétique plus adapté à la réaction d'oxydation du toluène en phase gaz et qui serait peut être plus en accord avec nos résultats expérimentaux. Il est donc intéressant d'étudier un autre type de modèle cinétique.

V.III.3. Modèle d'oxydoréduction (de Mars-van Krevelen)(MVK)

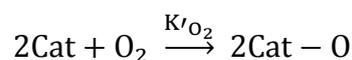
Le mécanisme de type Mars-Van Krevelen (MVK) souvent décrit pour l'oxydation des hydrocarbures sur des oxydes est de type redox. Dans celui-ci, l'espèce réactive est un atome d'oxygène du réseau de l'oxyde (sous la forme de O^{2-}) qui réagit avec l'hydrocarbure. Cet oxygène est ensuite régénéré par l'arrivée d'oxygène de la phase gazeuse [22]. Ces deux étapes fonctionnent de manière cyclique.

Le modèle d'oxydoréduction de Mars-van Krevelen pour l'oxydation catalytique des hydrocarbures comporte deux étapes essentielles et qui permettent d'aboutir à une expression cinétique reflétant ce modèle. Ainsi, ces modèles postulent deux étapes redox:

(a) La réduction du catalyseur oxydé par l'hydrocarbure:



(b) L'oxydation du catalyseur par l'oxygène de la phase gazeuse:



Cette expression a été utilisée par plusieurs auteurs (Choudhary et [8]- Ordoñez et al [9]- Barresi & Baldi et al [4]), en proposant une équation générale d'oxydation des hydrocarbures (voir Équation V-12), dans notre cas, le toluène.

$$R_{\text{tol}} = \frac{K'_{\text{O}_2} K'_{\text{tol}} P_{\text{tol}} P_{\text{O}_2}}{K'_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} + \gamma K'_{\text{tol}} P_{\text{tol}}} \quad \text{Équation V-12}$$

Où : R_{tol} est la vitesse de la réaction ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$), P_{tol} la pression partielle de toluène (mol/m^3), P_{O_2} la pression partielle en O_2 (mol/m^3), K'_{O_2} constante de vitesse de réoxydation du

catalyseur, K'_{tol} constante de vitesse d'oxydation du toluène, γ le coefficient stœchiométrique de l'oxygène lors de l'oxydation du toluène ($C_6H_5CH_3 + 9 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 4 H_2O$) qui est égal à 9.

Cette expression inclut aussi les effets cinétiques hétérogènes ayant lieu sur la surface du catalyseur, de l'oxygène et du toluène séparément, comme dans l'équation de Langmuir-Hinshelwood.

1. Méthode de modélisation

Pour la modélisation, les constantes de vitesses (K'_{O_2} et K'_{tol}) ont été supposées suivre une équation de type Arrhenius. Ainsi, une dépendance à la température de ces derniers peut être obtenue. Alors, l'Équation V-12 pourrait être étendue à l'expression présentée dans l'Équation V-13.

$$R_{tol} = \frac{\left(K'_{Tol}{}^0 e^{-\frac{E'_{aTol}}{RT}}\right) \left(K'_{O_2}{}^0 e^{-\frac{E'_{aO_2}}{RT}}\right) P_{Tol} P_{O_2}}{9 \left(K'_{Tol}{}^0 e^{-\frac{E'_{aTol}}{RT}}\right) P_{Tol} + \left(K'_{O_2}{}^0 e^{-\frac{E'_{aO_2}}{RT}}\right) P_{O_2}} \quad \text{Équation V-13}$$

Les paramètres cinétiques ont été estimés à l'aide d'un algorithme couplé à une méthode de Newton-Gauss, par minimisation de l'erreur à partir de la fonction objectif utilisée dans l'estimation du modèle de LP et du modèle LH.

2. Résultats

Des simulations ont été effectuées avec les points valides trouvés à partir de l'ensemble des données expérimentales pour des masses d'oxyde de 6,6 mg - 13,2 mg - 19,8 mg - 26,4 mg - 39,6 mg correspondant respectivement à 5, 10, 15, 20 et 30 % d'oxyde utilisés précédemment pour la modélisation. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Résultats obtenus à partir de la procédure d'ajustement du modèle cinétique Mars Van Krevelen

Paramètres	valeurs
$K'_{O_2}{}^0$ (mol/s·g·Pa)	$2,127 \times 10^{-5}$
$K'_{Tol}{}^0$ (mol/s·g·Pa)	41,99
E'_{aO_2} (kJ/mol)	156,56
E'_{aTol} (kJ/mol)	111,25

Les paramètres obtenus ont été utilisés pour simuler les courbes de conversions pour l'ensemble des données mentionnées précédemment. Les résultats peuvent être observés dans la Figure V- 16. Le modèle ajusté prédit une bonne tendance des données expérimentales. Toutefois, de petits écarts en termes de température peuvent être vus (différence horizontale), mais aussi sur la courbe à partir de faibles taux de conversion jusqu'aux hautes conversions, dans une petite gamme de température, les écarts relatifs en termes de conversion (différences verticales) sont proportionnellement plus élevés.

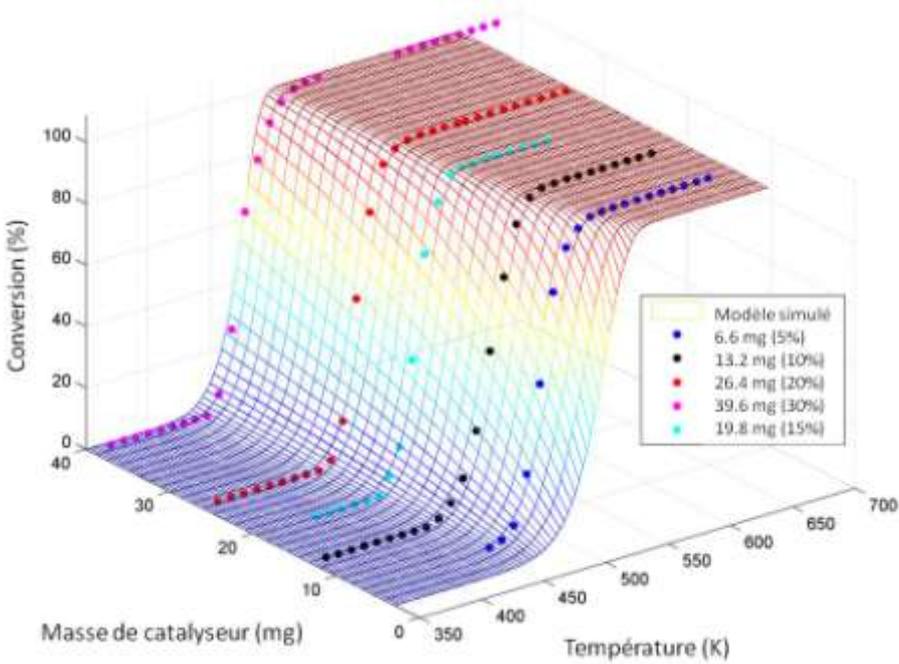


Figure V- 16 : Représentation de la conversion en utilisant l'expression cinétique MVK, pour l'ensemble des données expérimentales pour des masses d'oxyde comprises entre 6,6 mg - 39,6 mg correspondants de 5- 30 % d'oxyde respectivement.

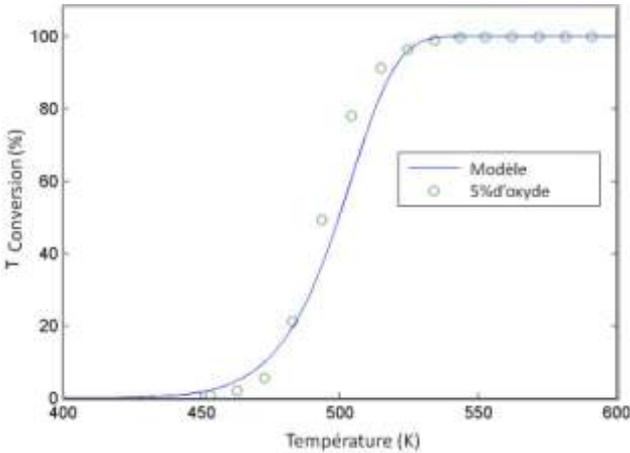


Figure V- 17 : Comparaison entre la simulation (modèle MVK) et les résultats expérimentaux de la conversion avec 5 % d'oxyde

Après avoir déterminé les différents paramètres cinétiques, il est intéressant de comparer la conversion expérimentale avec la conversion calculée à partir de l'expression cinétique MVK (Mars Van Krevelen). Il est possible d'observer la qualité de l'ajustement sur la Figure V- 17 dans lequel le modèle (traits) est représenté avec les valeurs expérimentales (symboles). Les résultats ci-dessus indiquent que l'expression de la vitesse proposée peut être utilisée pour décrire la combustion catalytique du toluène à de faibles concentrations dans l'air sur le catalyseur cuivre manganèse. La Figure V- 18 représente le tracé des valeurs expérimentales de la conversion ($x_{exp,n}$) en fonction de la conversion calculée par le modèle cinétique MVK ($x_{calc_{MVK,n}}$).

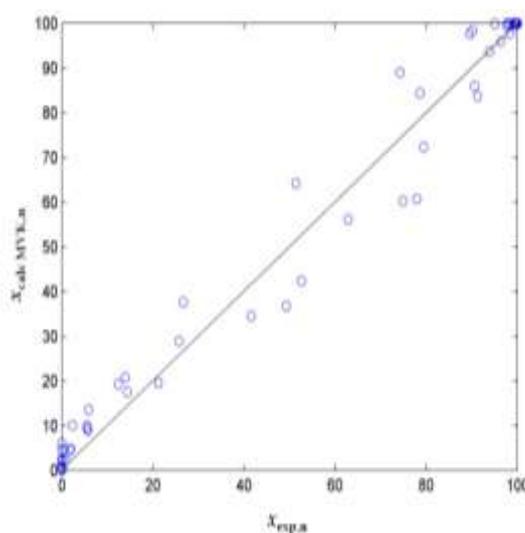


Figure V- 18 : Comparaison entre la conversion expérimentale et la conversion calculée utilisant l'expression cinétique MVK

D'après les résultats illustrés par la Figure V- 18, il est possible de constater que les conversions calculées ont montré un bon accord avec les valeurs expérimentales.

3. Contraste avec la littérature

Certains auteurs ont étudié ce système avec une approche Mars-Van Krevelen (Choudhary et al [8]- Ordoñez et al. [9]). Dans le Tableau V-6, leurs résultats sont présentés avec les résultats obtenus dans ce travail. Ils ont utilisé d'autres types de catalyseurs hétérogènes comme l'oxyde ZrO_2 dopé au fer et Pt / γ -alumine, de sorte que les résultats en termes d'énergie d'activation, en particulier, ceux de l'oxygène sont différents. Les résultats de ce travail et de Choudhary et al [8], sont en revanche très similaires pour le toluène. Par ailleurs, dans les deux travaux de la littérature présentés ci-dessous, l'énergie d'activation du toluène et de son facteur pré-exponentiel sont plus élevés que les valeurs obtenues pour

l'oxygène, ce qui n'est pas le cas pour notre travail, pour lequel les deux valeurs concernant le toluène sont plus faibles que celles obtenues pour l'oxygène.

Tableau V-6 : Comparaison des résultats des constantes cinétiques obtenus avec le modèle de Mars Van Krevelen (MVK), avec celles de la littérature pour la combustion du toluène

catalyseurs	K'_{tol}		K'_{O_2}		Ref
	K'_{Tol}^0 (mol/s·g·Pa)	$E'_{a_{Tol}}$ (kJ/mol)	$K'_{O_2}^0$ (mol/s·g·Pa)	$E'_{a_{O_2}}$ (kJ/mol)	
ZrO ₂ dopé au fer (Fe/Zr=0.25)	42.5	119	$1,99 \times 10^{-3}$	67,45	<i>Choudhary et al</i> [8]
Pt/ γ -alumina	1,34e+04	106	33,07	99,6	<i>Ordoñez et al</i> [9]
Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	41,99	111,3	$2,127 \times 10^5$	156,6	Le présent travail

En conclusion, le modèle de cinétique Mars-Van Krevelen (MVK) a été utilisé pour ajuster les courbes expérimentales de l'oxydation totale du toluène en phase gaz. Dans ce modèle, quatre paramètres ont été ajustés: ils correspondent aux paramètres d'Arrhenius des 2 constantes cinétiques (constante de vitesse de ré-oxydation du catalyseur, K'_{O_2} , constante de vitesse d'oxydation du toluène K'_{tol}).

Le meilleur ajustement, en comparaison avec les différents modèles présentés dans ce travail, a été obtenu en utilisant le modèle de Mars-Van Krevelen. Ce dernier a pour mécanisme de réaction d'oxydation catalytique de toluène deux étapes importantes. Tout d'abord, le toluène est oxydé par l'oxygène présent dans l'oxyde métallique (l'oxygène du réseau de l'oxyde) ce qui conduit à la formation de CO₂ et H₂O comme produit de réaction et à la réduction de l'oxyde mixte. Cette étape est suivie par la ré-oxydation de l'oxyde métallique réduit par l'oxygène présent dans l'alimentation. Les meilleurs résultats obtenus avec le modèle MKV montrent donc que le mécanisme de réaction est certainement un mécanisme de type Mars-Van Krevelen, ce qui n'est pas complètement inattendu puisqu'il est largement décrit dans la littérature pour ce type de réaction [8].

V.IV. Conclusion

L'oxyde mixte cuivre-manganèse est un excellent catalyseur pour l'oxydation catalytique totale du toluène. L'étude cinétique de cette réaction a permis de dégager un mécanisme réactionnel probable. Pour cela plusieurs expériences ont été effectuées dans le but de vérifier les limitations diffusionnelles dans un premiers temps, et de déterminer les constantes de vitesses dans un deuxième temps. Plusieurs modèles cinétiques (loi de puissance, modèle de Langmuir – Hinshelwood et modèle de Mars-van Krevelen) ont été ajustés grâce aux données expérimentales.

L'analyse complète des données cinétiques a permis de conclure que la vitesse de réaction d'oxydation totale du toluène par l'oxyde mixte cuivre manganèse, est mieux décrite par un modèle de type Mars-van Krevelen, ce qui laisse supposer qu'il s'agit du mécanisme réactionnel.

V.V. Références bibliographiques

1. S.Bach, F. Buet, G. Volet, CAPES de Sciences physiques. *Editions Belin* 2008, tome 2 : chimie, cours et exercices, (ISBN : 978-2-7011-4858-8), 829.
2. J.F. Le Page, Catalyse de contact : conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. *Institut Français du Pétrole, recherches et témoignages* 1978, Editions Technip, (ISBN : 2-7108-0329-1.), 622.
3. F.Duprat, Light-off curve of catalytic reaction and kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, (6), 901-911.
4. A.A.Barresi, G.Baldi, Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures reciprocal inhibition effects and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, (12), 2964-2974.
5. K.Everaert, J.Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J Hazard Mater* 2004, 109, (1-3), 113-139.
6. S.Larrondo, A.Barbaro, B.Irigoyen, N. Amadeo, Oxidation of toluene to benzaldehyde over VSb_{0.8}Ti_{0.2}O₄: Effect of the operating conditions. *Catalysis Today* 2001, 64, (3-4), 179-187.
7. C.Hu, Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst. *Chemical Engineering Journal* 2011, 168, (3), 1185-1192.
8. V.R.Choudhary, G. M.Deshmukh, D.P. Mishra, Kinetics of the complete combustion of dilute propane and toluene over iron-doped ZrO₂ catalyst. *Energy & Fuels* 2005, 19, (1), 54-63.
9. S.Ordóñez, L.Bello, H.Sastre, R.Rosal, F.V.Díez, Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 38, (2), 139-149.
10. D.Schweich, Génie de la réaction chimique. *Technique & documentation* 2001, Traité de Génie des Procédés.
11. M.Florea, M.Alifanti, V.I. Parvulescu, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamandescu, M. Feder, C. Negriila, L. Frunza, Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts. *Catalysis Today* 2009, 141, (3-4), 361-366.
12. M.Alifanti, M. Florea, V.I.Pârvescu, Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70, (1-4), 400-405.
13. T.Masui, H.Imadzu, N. Matsuyama, N.Imanaka, Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *J Hazard Mater* 2010, 176, (1-3), 1106-1109.
14. S.Krishnamoorthy, J.P. Baker, M.D.Amiridis, Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts. *Catalysis Today* 1998, 40, (1), 39-46.
15. S.M.Saqer, D.I.Kondarides, X.E. Verykios, Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 103, (3-4), 275-286.
16. D.Delimaris, T.Ioannides, VOC oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 89, (1-2), 295-302.
17. K.S.Song, D.Klvala, J. Kirchnerova, Jitka, Kinetics of propane combustion over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite. *Applied Catalysis A: General* 2001, 213, (1), 113-121.
18. J.B.Wang, M.S.Chou, Kinetics of Catalytic Oxidation of Benzene, n-Hexane, and Emission Gas from a Refinery Oil/Water Separator over a Chromium Oxide Catalyst. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2000, 50, (2), 227-233.
19. B.Miranda, E.Diaz, S.Ordóñez, A.Vega, F.V.Díez, Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties. *Chemosphere* 2007, 66, (9), 1706-1715.
20. G.Saracco, G.scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Methane combustion on Mg-doped LaCrO₃ perovskite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 8, (2), 229-244.
21. J.Bedia, J. M.Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 94, (1-2), 8-18.
22. C.Doornkamp, V.ponec, The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000, 162, (1-2), 19-32.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces dernières années de nombreux efforts ont été entrepris pour la synthèse de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition afin de remplacer les métaux nobles pour la combustion catalytique des COV. L'utilisation d'oxydes de métaux non précieux présente certains avantages dans la recherche d'un matériau catalytique plus économique et plus respectueux de l'environnement, évitant les problèmes de coût liés aux déchets et récupération de métaux précieux.

L'ensemble de la présente étude visait à utiliser une nouvelle voie de synthèse pour préparer des catalyseurs à base d'oxyde métallique non supportés et évaluer leur activité pour l'oxydation du toluène choisi comme modèle de COV. Les catalyseurs ont été préparés à partir de gels ionotropiques d'alginate. Cette voie de synthèse, fait appel à un précurseur peu coûteux, issu de la biomasse, l'alginate. Ce biopolymère, un polysaccharide extrait des macro-algues brunes, est un copolymère à blocs fonctionnalisés sur chaque sucre par une fonction carboxylate. La coordination des cations conduit à la formation des gels. Après séchage, la matrice est sacrifiée par traitement thermique et cette voie de synthèse permet d'aboutir à des oxydes métalliques non supportés mais bien dispersés, ainsi qu'un contrôle de la structure, de la composition et de la taille des particules.

La voie alginate nous a permis de synthétiser avec succès une série d'oxydes simples et mixtes à base de Fe, Cu, Mn, Co, Ce. Ces différents matériaux ont été caractérisés en termes de propriétés texturales et structurales. La voie de synthèse utilisée a permis d'obtenir des matériaux avec des phases cristallines relativement bien dispersées et développant des surfaces spécifiques dans la gamme 4-80 m²/g, supérieures pour certains, aux valeurs publiées dans la bibliographie. La voie alginate nous a permis de synthétiser plusieurs oxydes mixtes (Ce-Mn, Cu-Mn, Co-Mn et Fe-Co). Leur composition est contrôlée par la composition du gel d'alginate précurseur. Le bain de gélification permettant d'atteindre une composition fixée dépend de l'affinité relative des deux cations pour l'alginate.

Pour les couples Co-Fe et Co-Mn, des solutions solides sont obtenues dans toute la gamme de composition. Dans le cas du couple Cu-Mn, la solution solide Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ est présente, accompagnée de la phase CuO ou Mn₃O₄ en fonction de la composition. L'optimisation de la synthèse de l'oxyde mixte cuivre-manganèse, telle que l'étude de la reproductibilité et la répétabilité de la synthèse, la variation de la température et de l'atmosphère de calcination, a montré que la voie alginate permet d'obtenir l'oxyde mixte de façon parfaitement reproductible, indépendamment de la structure de l'alginate dès 350 °C et

jusqu'à 500 °C. Cet oxyde développant une surface spécifique de l'ordre de 44 m²/g, est formé d'agrégats de nanoparticules de l'ordre de 10 nm.

Tous les oxydes préparés ont été testés dans l'oxydation totale du toluène en phase gaz, sans support, le catalyseur étant simplement dilué avec du quartz. Pour les oxydes simples, un ordre d'activité, de l'oxyde le plus actif au moins actif a pu être établi : Mn₃O₄>Co₃O₄>Fe₂O₃/Fe₃O₄>CuO>CeO₂. La meilleure performance catalytique est attribuée à l'oxyde de manganèse, ce qui peut être expliqué par la température du premier pic de réduction plus faible, mais aussi par la plus grande surface spécifique et les cristallites les plus petits.

L'activité des oxydes mixtes se situe généralement entre les activités des oxydes simples correspondants, sauf pour le couple Cu-Mn où une véritable synergie le rend plus actif que les oxydes de cuivre ou de manganèse. Sa performance est reliée à la réductibilité et à la valence flexible des ions Cu et Mn de la phase mixte de type spinelle Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄. Ce dernier a permis la conversion totale du toluène pour une température de l'ordre de 270 °C. Cet oxyde n'a pas montré de désactivation en fonction du temps (75 h) ni au cours de cycles successifs d'utilisation. Ses propriétés texturales et structurales sont conservées.

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du toluène en phase gazeuse catalysée par Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄. Après avoir vérifié les limitations diffusionnelles et déterminé les constantes de vitesses, plusieurs modèles cinétiques (loi de puissance, modèle de Langmuir – Hinshelwood et le modèle de Mars-van Krevelen) ont été ajustés aux données expérimentales. L'analyse complète des données cinétiques a permis de conclure que la réaction d'oxydation totale du toluène par l'oxyde mixte cuivre manganèse, est mieux décrite par un modèle de type Mars-van Krevelen.

De nombreux travaux restent à faire pour valoriser cette voie de synthèse, comme étudier l'oxydation catalytique d'autres molécules de COV et surtout des mélanges de COV, optimiser les autres systèmes catalytiques (oxyde /substrat). Nous avons choisi de travailler sur les oxydes non-supportés, les résultats préliminaires ayant donné les meilleures activités pour les systèmes sans support. Mais la méthode alginate, permet de synthétiser directement, à partir d'un gel contenant les trois types d'ions, l'oxyde mixte sur oxyde de titane par exemple. Les résultats préliminaires, sont très encourageants et méritent d'être développés.

Enfin, si un intérêt tout particulier a été porté à la synthèse de la phase Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄, c'est que le manganite de cuivre Cu_xMn_{3-x}O₄ présente une caractéristique remarquable d'avoir une

valence flexible pour les ions $\text{Cu}^{1+/2+}$ et $\text{Mn}^{3+/4+}$ qui donne lieu à ses propriétés particulières, étendant ses applications bien au delà de la catalyse.

Les spinelles de manganèse dopé au cuivre ont des applications potentielles dans les systèmes électrochimiques [1-3], la réduction électrocatalytique de l'oxygène [4], comme absorbants dans les capteurs solaires thermiques [5] ou comme adsorbants pour analyse de l'air [6]. Classiquement, les oxydes Cu-Mn sont préparés par co-précipitation suivie de la décomposition thermique des oxydes supportés. Au cours des dernières années, il y a eu un effort de recherche considérable mettant l'accent sur les méthodes de préparation alternatives, comme le sol-gel [7], la précipitation-redox [2, 8], la synthèse dans des conditions d'eau supercritique, microémulsion inverse, et le procédé de combustion pour la formation de couches d'oxydes de Cu-Mn sur la surface d'une mousse métallique Al. L'objectif principal de ces nouvelles méthodes de préparation étant d'améliorer les propriétés texturales, ce qui permet la voie alginate.

References

1. B.E.Martin, A. Petric, *Electrical properties of copper–manganese spinel solutions and their cation valence and cation distribution*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. 68(12): p. 2262-2270.
2. V.H.Vu, E.Ndzebet, A.Kumar, D.Gilbert, W.C.Bushong, K.Ramaswami, J.Scherer, *Copper-manganese mixed oxide cathode material for use in alkaline cells having high capacity*, 2010, Roval, Inc. (Madison, WI, US): United States.
3. F.M.Ismail, F.F. Hamad, H.S. Faraj, *Electrical conductivity of some copper manganites*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2003. 217(6): p. 667-675.
4. E.Ríos, S.Abarca, P.Daccaret, H.Nguyen Cong, D.Martel, J.F.Marco, J.R.Gancedo, J.L.Gautier, *Electrocatalysis of oxygen reduction on $Cu_xMn_{3-x}O_4$ ($1.0 < x < 1.4$) spinel particles/polypyrrole composite electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(19): p. 4945-4954.
5. R.Bayón, G.San Vicente, C.Maffiotte, A.Morales, *Characterization of copper–manganese-oxide thin films deposited by dip-coating*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. 92(10): p. 1211-1216.
6. D.Leyni-Barbaz, L. Zikovsky, L. Poissant, *Determination of mercury in air by adsorption on Hopcalite and by neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002. 252(3): p. 577-578.
7. M.Krämer, T.Schmidt, K.Stöwe, W.F.Maier, *Structural and catalytic aspects of sol–gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2006. 302(2): p. 257-263.
8. E.C.Njagi, C.H.Chen, H.Genuino, H.Galindo, H.Huang, S.L.Suib, *Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 99(1-2): p. 103-110.