

1. N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Étude bibliographique des propriétés des catalyseurs à base de cérium modifiés. Application dans la réaction d'oxydation des composés organiques volatils

Présenté par :

AMRANI LYNDA

Soutenu publiquement, le 24/12/2020, devant le Jury composé de :

Mme F. DERRIDJ	Professeur	UMMTO	Présidente
Mme N. OUABADI	MCB	UMMTO	Examinatrice
Mme N. AKROUR	MCA	USTHB	Promotrice
Mme L. DERMECHE	Professeur	UMMTO	Co-promotrice

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu le clément de m'avoir aidé durant toute ma scolarité et sur lequel on compte tous pour atteindre notre but.

Mes profonds et sincères remerciements vont en premier lieu à ma promotrice Mme HADDAD epse AKROUR Naima, Maitre de Conférence A à l'USTHB, et Co promotrice Mme DERMECHE Leila, professeur à l'UMMTO.

Pour avoir acceptée d'encadrer mon travail, pour sa rigueur scientifique et son assistance aussi bien matérielle que morale et son soutien indéfectible et sa disponibilité et ses conseils précieux malgré tous les inconvénients dues au Covid-19.

Merci Mes dames pour votre optimisme, votre confiance et encore pour vous critiques judicieuses.

J'exprime également ma gratitude aux membres du jury qui ont bien voulu et accepté de lire mon travail et d'y apporter leurs remarques et critiques à l'occasion de la soutenance.

Mme DERRIDJ Fazia, professeur à l'UMMTO pour avoir honoré ce travail en acceptant de présider le jury.

Mme OUABADI Nadia Maitre de Conférences B à l'UMMTO, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes enseignants durant ces années d'études.

Enfin, mes remerciements vont vers toutes les personnes qui, de près ou de loin nous ont apportés leurs soutiens et leurs conseils pour la réalisation de ce mémoire de Master.

MERCI



Dédicace

Je dédie ce modeste travail, A

***Mon père** qui est mon support dans ma vie, qui m'a appris et m'a dirigé vers la gloire par ses conseils. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

***Ma très chère maman**, je te remercie pour tout l'amour, le soutien que tu m'apportes depuis ma naissance, j'espère que ta bénédiction m'accompagnera toujours, je t'aime Maman puisse Dieu, t'accorder santé, bonheur et longue vie.*

***Mes chères sœurs, frères**, que j'aime tellement spécialement mon grand frère **SAID**, que Dieu vous protège.*

***Mes Grands-mères**, et toute ma famille qui ont toujours été là pour moi avec leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille.*

*A **Billal** et toute sa famille.*

***Mes Ami(e)s** et toute ma promotion et mes enseignants et aux personnes qui ont contribué de près ou de loin.*

Que ce modeste travail soit l'exaucement des vœux tant formulés, et le fruit d'innombrables sacrifices....

Lynda

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

I / Généralités sur les composés organiques volatils	3
I. 1 Définition	3
I. 2 Classifications des composés organiques volatils.....	3
I. 3 Sources d'émissions de COV.....	6
I. 4 Impacts des COV sur la santé et la planète.....	6
II / Techniques de traitement	8
II. 1 Les techniques de récupération	9
II. 2 Techniques de destruction ou d'élimination.	10
III /Catalyseurs d'oxydation	11
III. 1 Les oxydes de métaux de transition	11
III. 2 Catalyseurs à base de métaux nobles	11
VI / Effet des paramètres influençant l'oxydation	12

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE DE CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

I / Introduction	13
II / Structure et propriétés de l'oxyde de cérium.....	13
III / Méthodes de préparation des catalyseurs à base de cérium	14
III. 1 Catalyseurs massiques.....	14
III. 1 1 Préparation de l'oxyde de cérium massique CeO ₂	14
III. 2 Préparation des oxydes mixtes à base de cérium	16
IV / Catalyseurs supportes	17

Sommaire

V / Mise en forme des catalyseurs	19
---	----

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

I / Introduction	21
II / Caractérisation des catalyseurs	21
II. 1 Caractérisation de l'oxyde de cérium CeO_2	21
II. 1. 1 Propriétés structurale L'analyse DRX	21
II. 1. 2 Propriétés texturales de l'oxyde de cérium	23
II. 2 Caractérisation de l'oxyde mixte MnO_x-CeO_2	25
II. 2. 1 Propriétés structurales de l'oxyde mixte MnO_x-CeO_2	25
II. 2. 2 Propriétés texturales de l'oxyde mixte MnO_x-CeO_2	26
II. 3 Caractérisation du système Ce-Mn/ Al_2O_3	26
II. 3. 1 Propriétés structurales.....	26
II. 3. 2 Propriétés texturales.....	28
III/ Conclusion.....	29

CHAPITRE IV : REACTIVITE DES CATALYSEURS PREPARES

I / Introduction.....	31
II/ Protocole expérimentale de la réaction d'oxydation de l'éthanol.....	31
III / Activité catalytique des catalyseurs préparés dans l'oxydation des COVs.....	33
III. 1 Effet de la température de réaction sur la réactivité des COVs.....	33
III. 2 Effet de la nature de COV sur la sélectivité des produits de la réaction	36
III. 3 Effet de l'ajout de l'eau sur l'activité du catalyseur.....	39
IV / Conclusion	40

Sommaire

CONCLUSION GENERALE.....	41
RESUME.....	
REFERENCES.....	

Liste des abréviations

Symboles	Signification
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BTEX	Benzène B ; Toluène T ; Éthylbenzène E ; Xylènes X
CP	coprécipitation
COV	Composé organique volatile
DRX	Diffraction des rayons X
IMP	Imprégnation
JCPDS	Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres
L'IUPAC	Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée
MEB	Microscope électronique à balayage
SG	Sol gel
Θ	Angle de Bragg
\emptyset	Taille de particule

CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Figure I. 1 Répartition des émissions de polluant atmosphérique au Canada	6
Figure I. 2 Présentation du phénomène naturel « effet de serre »	8
Figure I. 3 Adsorption sur le charbon actif	9
Figure I. 4 Traitement par condensation	10

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE DE CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

Figure II. 1 Structure de l'oxyde de cérium	13
Figure II. 2 Réacteur autoclave	16
Figure II. 3 Différentes formes des catalyseurs.....	19

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

Figure III. 1 Modèle DRX de nanoparticule (CeO ₂).	22
Figure III. 2 Spectre Raman de CeO ₂	22
Figure III. 3 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à la surface de CeO ₂ déterminée par la méthode BET (a) et la distribution des pores par la méthode BJH (b)	24
Figure III. 4 MEB de CeO ₂	24
Figure III. 5 Diffractogrammes DRX des catalyseurs MnO _x -CeO ₂ , CeO ₂ , MnO _x	25
Figure III. 6 Diffractogrammes DRX de catalyseurs à oxydes mixtes Mn _x Ce _y /Al ₂ O ₃ avec différents rapports de Mn/Ce.....	27

CHAPITRE IV : REACTIVITE DES CATALYSEURS PREPARES

Figure IV. 1 Conversion de l'éthanol en CO ₂ en présence des catalyseurs CeO ₂ , MnO _x et Mn–Ce : Mn _{0.75} Ce _{0.25} ; Mn _{0.5} Ce _{0.5} ; Mn _{0.25} Ce _{0.75} ; Mn _{0.15} Ce _{0.85} ; Mn _{0.05} Ce _{0.95}	34
Figure IV. 2 Conversion de l'acétate d'éthyle en CO ₂ en présence des catalyseurs CeO ₂ , MnO _x et Mn-Ce.....	35
Figure IV. 3 Conversion du toluène en CO ₂ en utilisant CeO ₂ , MnO _x et Mn–Ce ; Mn _{0.75} Ce _{0.25} ; Mn _{0.5} Ce _{0.5} ; Mn _{0.25} Ce _{0.75} et Mn _{0.15} Ce _{0.85}	36
Figure IV. 4 Répartition des produits de l'oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs CeO ₂ , MnO _x et Mn _{0.5} Ce _{0.5}	37
Figure IV. 5 Distribution des produits de l'oxydation de l'acétate d'éthyle sur les catalyseurs CeO ₂ , Mn _{0.5} Ce _{0.5} et MnO _x	38
Figure IV. 6 Effet de l'H ₂ O ajouté dans l'alimentation sur l'oxydation des COV en CO ₂ sur le catalyseur Mn _{0.5} Ce _{0.5} en fonction de la température.....	39

Liste des tableaux

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1 Gammes des températures de volatilité des COV	4
Tableau I. 2 Classification des COV selon leur rôle dans la production d'ozone	5
Tableau I. 3 Organes ciblés par certains COV	7

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE DE CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

Tableau II. 1 Différentes méthodes de synthèse de l'oxyde de cérium CeO_2	15
Tableau II. 2 Caractéristiques des mises en forme des catalyseurs.....	20

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

Tableau III. 1 les valeurs des angles des pics et des indexations	22
Tableau III. 2 Présentation des surfaces, les volumes de pores et les diamètres moyens des pores des catalyseurs.	26
Tableau III. 3 Propriétés des catalyseurs à base d'oxydes mixtes Mn_xCe_y/Al_2O_3	28
Tableau III. 4 Superficies des catalyseurs à base d'oxydes mixtes Mn_xCe_y/Al_2O_3	29

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement et de la dépollution atmosphérique. La qualité de l'air dans l'atmosphère est de plus en plus menacée par la présence des polluants qui peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Parmi les différentes émissions mises en cause dans la pollution atmosphérique, les composés organiques volatiles (COV) représentent la cause majeure de pollution, du fait de leur toxicité, leurs odeurs et leur contribution dans le réchauffement climatique. Afin de réduire les émissions de ces effluents, les différents secteurs émetteurs de ces polluants organiques (industrie, transports, agriculture, etc.) se sont dirigés vers des systèmes préventifs répondant aux normes de la chimie verte et ils se sont investis dans le traitement de leurs effluents. Plusieurs techniques de traitement des polluants ont ainsi vu le jour. Il s'agit des techniques de recyclage et d'élimination dont les méthodes biologiques et les réactions d'oxydation catalytique ou thermique. Parmi ces procédés, la voie la plus prometteuse pour l'élimination des COV est l'oxydation catalytique en dioxyde de carbone et en eau.

Sur le plan économique, l'utilisation de catalyseurs lors de l'oxydation des polluants présente l'avantage de diminuer la température d'oxydation (200-500°C) et d'éviter la formation des NO_x. Toutefois, l'efficacité de cette méthode dépend essentiellement du choix d'un catalyseur efficace, actif et sélectif qui présente une surface spécifique élevée ainsi qu'une bonne stabilité mécanique et thermique. Un grand nombre de catalyseurs ont été considérés dans cette réaction. Actuellement, un grand intérêt est porté aux métaux pour leur faible coût et leurs activités et sélectivités élevées. Cependant, les oxydes de ces métaux présentent certains inconvénients liés à la réductibilité et à la dispersion de la phase active et conduisent à la diminution de l'activité et de la stabilité des systèmes catalytiques. **Le cérium** est suggéré comme un métal très efficace pour catalyser l'oxydation des polluants organiques à raison de sa très grande capacité de stockage de l'oxygène et sa bonne propriété redox. Par

Introduction générale

ailleurs, plusieurs auteurs ont développé l'idée que l'arrangement des motifs structuraux à la surface d'un oxyde doit dériver de celui de l'intérieur du solide. Plutôt que de considérer la surface comme une étendue dans laquelle sont dispersés des ions actifs, on doit pouvoir également utiliser les propriétés de la phase cristalline, à savoir, les propriétés structurales et texturales. Ces propriétés peuvent être considérées en priorité lors des corrélations avec les propriétés catalytiques.

C'est donc dans le cadre du traitement des effluents gazeux (COV) qu'a été initiée ce mémoire avec pour objectifs une étude théorique sur les différents matériaux catalytiques à base de cérium massiques ou supportés et l'évaluation des performances de ces derniers dans l'oxydation de certains COV.

Ce travail comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur les composés organiques volatils, leur source d'émissions, leur impact sur la santé et l'environnement. On présentera également les différentes méthodes d'élimination de ces polluants, les principaux catalyseurs utilisés dans l'oxydation des COV et les paramètres influençant cette réaction,
- Le deuxième chapitre présentera les différentes méthodes de préparation des catalyseurs à base de cérium massiques et supportés citées dans la littérature. Le protocole opératoire détaillé de chaque méthode sera présenté,
- Dans le troisième chapitre, on présentera les données de la littérature concernant la description des propriétés structurales, texturales et physico-chimiques des catalyseurs à base de cérium massiques et supportés,
- Le quatrième chapitre rapportera les résultats de la réactivité des matériaux à base de cérium dans l'oxydation des différents composés organiques volatils cités dans la littérature.

I / GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

I.1 Définition

La famille des composés organiques volatils (appelé COV), regroupe plusieurs composés (hydrocarbures, solvants, ...) aux caractéristiques très variables. Ces composés sont des gaz et des vapeurs qui contiennent du carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre, etc. Ils entrent dans la composition des carburants et de nombreux produits courants, à savoir : peintures, encres, colles, détachants, produits cosmétiques et solvants.

Les composés organiques volatils se caractérisent par leur grande volatilité à l'exception du méthane. Cela leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission.

La définition donnée aux COV varie selon les pays et les législations. Elle est basée sur la pression de vapeur et le point d'ébullition. En Europe, l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil Européen du 11 mars 1999 définit les COV comme étant : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières" [1]. Par ailleurs, au Etats unis par exemple, la pression de vapeur considérée n'est que de 0,1 Pa dans les mêmes conditions.

S'appuyant sur la température d'ébullition cette fois-ci, le Décret n° 2006-623 du 29 mai 2006 définit le COV comme étant : « tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C » [2].

I.2 Classifications des composés organiques volatils

❖ Classification en fonction des propriétés physiques des COV

Les COV sont classés selon leurs propriétés physiques (température d'ébullition) en composés très volatils, volatils ou semi-volatils. Le tableau I.1 présente les gammes des températures d'ébullition de chacun de ces types de composés.

Tableau I.1 : gammes des températures de volatilité des COV

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

❖ Classification en fonction de la nature chimique

Les COV sont classés également en fonction de leur nature chimique [3]. La diversité et l'hétérogénéité de la formule chimique des COV leur confèrent des propriétés particulières et spécifiques pour chaque composé. Ainsi, la nature des COV dépend de la source d'où ils proviennent, et on distingue différents types de COV :

- ✓ Les hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes et alcynes) : d'une façon générale, les alcanes sont moins réactifs et, de ce fait, moins toxiques,
- ✓ Les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène) : les composés de cette famille sont pour la plupart cancérogènes,
- ✓ Les hydrocarbures substitués : on y retrouve :
 - Les aldéhydes : ils représentent une famille importante des COV. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les deux composés les plus toxiques de cette famille (irritants respiratoires et cancérogènes),
 - Les cétones sont des irritants respiratoires,
 - Les amines, amides et nitriles : ce sont des irritants respiratoires et oculaires dont certains sont classés cancérogènes,
 - Les éthers et les esters : en raison de leur utilisation dans les peintures et les vernis, ils forment une importante partie des COV. Certains d'entre eux sont classés toxiques,
 - Les acides : ce sont des irritants respiratoires,
 - Les halogénés : ils sont classés comme produits cancérogènes et toxiques et
 - Les alcools : ils sont classés généralement faiblement toxiques.

❖ Classification en fonction du potentiel de création d'ozone

Les COV peuvent être classés selon leur participation à la formation de l'ozone. Selon leur poids moléculaire, des éléments d'une même famille de COV peuvent avoir un rôle différent dans la production d'ozone. C'est le cas des alcanes par exemple, qui lorsque qu'ils sont composés de plus de 6 carbones ont un rôle assez important dans la production d'ozone comparé aux molécules à courtes chaînes carbonées tel que le méthane.

Par ailleurs, les COV peuvent participer à la formation de l'ozone selon leur réactivité par rapport au groupement OH. Les hydrocarbures tels que le méthane, le méthanol, l'éthane et certains dérivés chlorés ne participent pratiquement pas à la formation d'ozone. D'autres composés tels que les alcènes, les aromatiques et certains alcanes y participent par contre fortement. Le tableau I.2 présente d'autres exemples de COV responsables de production d'ozone.

Tableau I.2 : classification des COV selon leur rôle dans la production d'ozone [4]

Groupe	COV
Rôle assez important	Alcènes, Aromatiques, Alcanes > C6 (sauf diméthylpentane), Aldéhydes (sauf benzaldéhyde), COV naturels (isoprène)
Rôle peu important	Alcanes, Cétones, Alcools, Esters
Rôle très peu important	Alcanes (méthane, éthane), Alcynes (acétylène), Aromatiques (benzène), Aldéhydes (benzaldéhyde), Cétones (acétone), Alcools (méthanol), Esters (acétate de méthyl), Hydrocarbures chlorés (méthylchloroforme, trichloroéthylène, Tétrachloroéthylène)

I.3 Sources d'émissions de COV

Les émissions de COV proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les rejets naturels de COV représentent 90 % des rejets planétaire. Parmi les sources naturelles des COV, on peut citer certaines végétations [5], les feux de forêt ou les animaux et les volcans.

Cependant, ces rejets deviennent minoritaires dans les régions fortement industrialisées en raison des fortes émissions d'origine anthropique qui proviennent de secteurs d'activité tels que les transports, les industries, l'agriculture, etc.... (Figure I.1)

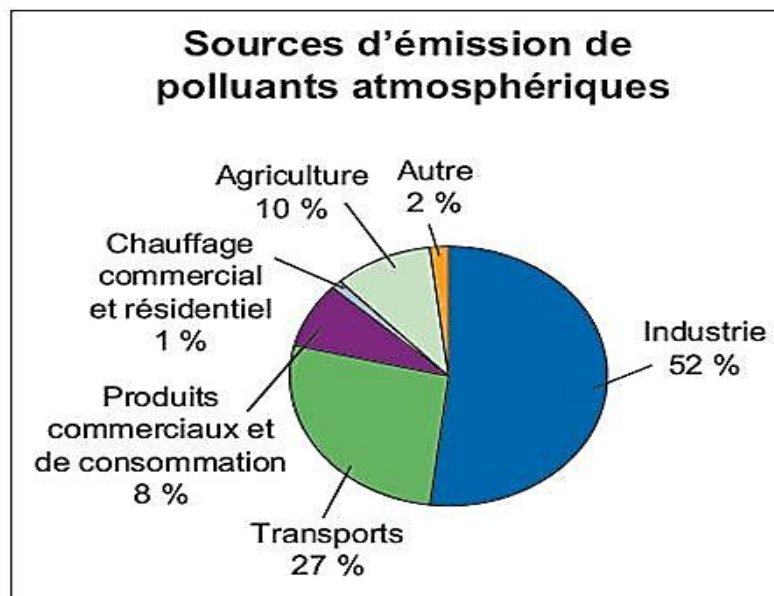


Figure I.1 : répartition des émissions de polluant atmosphérique au Canada [6]

I.4 Impacts des COV sur la santé et la planète

Les COV ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé ou d'une famille à l'autre. Ils ont des effets directs et indirects sur la santé et l'environnement ;

❖ Effets directs

Les COV ont une influence directe sur la santé humaine, Chaque COV a une toxicité spécifique, ils peuvent entraîner des troubles digestifs, hépatiques et parfois rénaux, ils peuvent être neurotoxiques, irritants pour les yeux ou les muqueuses, mutagènes, cancérigènes...etc. Le tableau I.3 ci-dessous montre les principaux effets des COV sur la santé.

Tableau I.3 : organes ciblés par certains COV

Troubles	COV
Les maux de tête	La plupart des COV
Irritations cutanés	Hydrocarbures halogénés ou aromatiques
Irritations des yeux	BTEX, noyaux benzéniques substitués, aldéhydes
Irritation des organes respiratoires	Hydrocarbures aromatiques, di isocyanates
Troubles cardiaques	Toluène, chloroformes, méthyl chloroformes
Troubles digestifs	Benzène, toluène, hydrocarbures halogénés
Trouble rénaux	BTEX: hydrocarbures halogénés, cumène
Trouble des systèmes nerveux	Hydrocarbures aromatiques, halogénés
Actions cancérogènes et mutagènes	BTEX, styrène, hydrocarbures halogénés, formaldéhydes, alcènes

❖ Effets indirects

a. Pollution photochimique

Les COV participent en présence des oxydes d'azote à des réactions photochimiques, causant ainsi l'augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère. Cette augmentation de la concentration d'ozone troposphérique a un effet indirect sur la santé de l'être vivant et la nature. En effet, les alcènes et les aromatiques, par exemple, ont été reconnus comme étant très polluants car ils ont un fort potentiel de création d'ozone [7]. Cette augmentation est fortement liée à l'asthme diagnostiqué autant chez les jeunes que chez les personnes âgées.

En outre, certains des COV sont nocifs pour les espèces animales et végétales. La qualité, la croissance et la durée de vie des arbres, des feuilles, des plantes, des légumes et fruits sont considérablement affectées par la présence importante de l'ozone dans la troposphère.

Le climat est également modifié par la présence des gaz à effet de serre [3]. Une augmentation de la température globale de la terre est induite par la présence croissante d'ozone, qui absorbe dans l'infrarouge 2000 fois plus que le dioxyde de carbone pour le rayonnement terrestre.

Les COV peuvent avoir, également, un effet néfaste sur la qualité de l'eau potable car ils sont adsorbés sur différents solides (argiles et limons) ou transférés dans l'eau par aération,

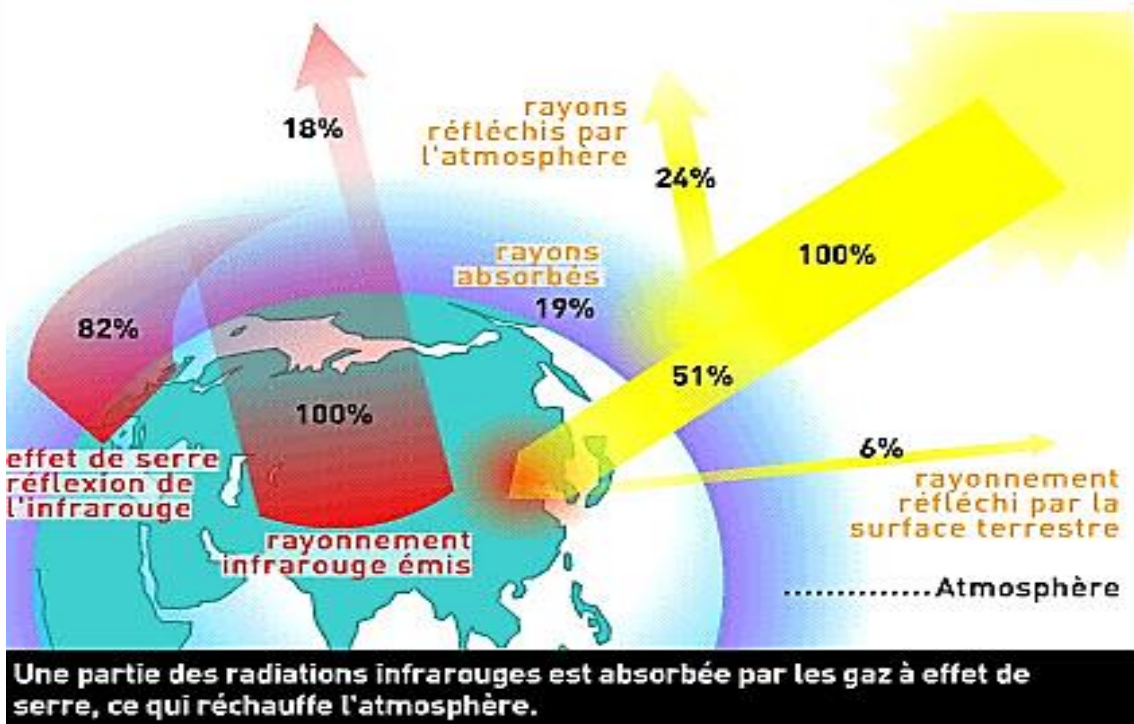


Figure I.2 : présentation du phénomène naturel « effet de serre »

II. TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Le traitement ou la réduction des émissions de COV peut se faire par des techniques dites primaires ou secondaires [8] :

- Les techniques primaires consistent à éviter la production de polluant et à limiter leur émission, en réduisant l'utilisation de solvants (**recyclage**).
- Les techniques secondaires consistent à traiter les effluents. Elles se subdivisent en deux catégories : les techniques destructives et les techniques de récupération.

II.1 Techniques de récupération

Elles englobent l'adsorption, l'absorption, la condensation, et la séparation membranaire.

- ✓ **L'adsorption** : elle est basée sur la fixation réversible des molécules sur des surfaces solides, ayant une porosité remarquable comme le Charbon actif (Figure I.3). Cette technique permet de traiter les COV chloré facilement, cependant elle est qualifiée de technique couteuse donc la régénération de l'adsorbant s'avère nécessaire.

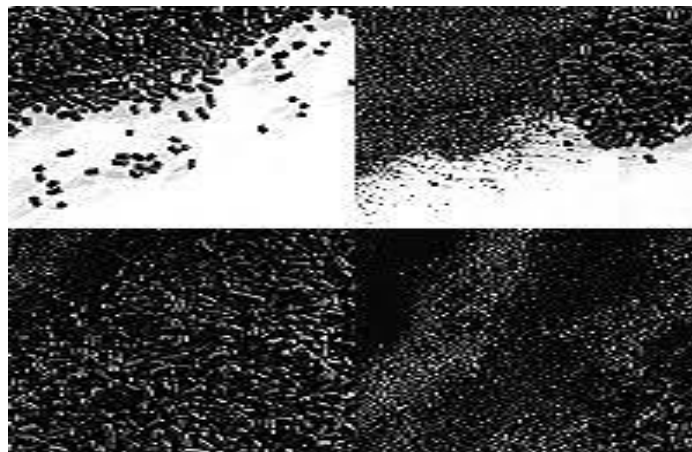


Figure I.3 : adsorption sur le charbon actif

- ✓ **Absorption** : elle consiste à faire passer les COV de l'air dans une phase liquide (solution de lavage). Ces solutions de lavage sont généralement l'eau, des solutions oxydantes ou des huiles lourdes.

- ✓ **Traitement par condensation** : ce procédé consiste à transformer le composé organique volatil en liquide par abaissement de la température puis à le récupérer (Figure I.4).

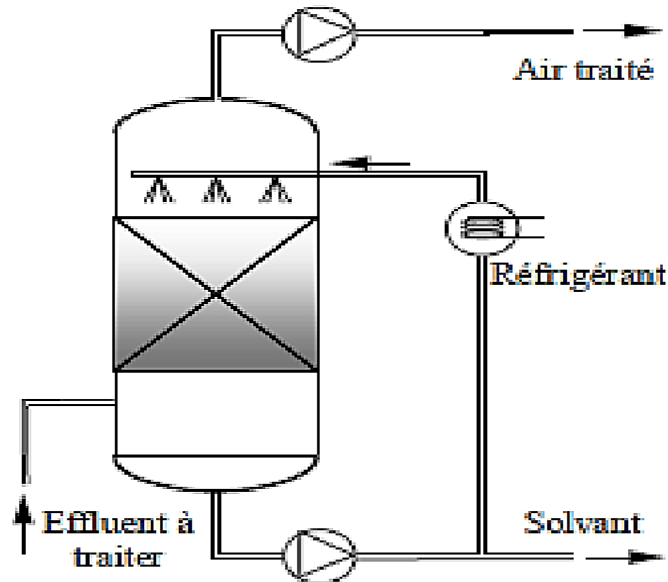


Figure I.4 : traitement par condensation

- ✓ **Séparation membranaire**

Dans ce procédé physique de séparation, la membrane va jouer le rôle de barrière sélective en fonction de la taille des pores choisie.

Lors de cette sélection, deux phases sont obtenues :

- **Le concentrat**, correspondant au fluide enrichi des substances retenues par la membrane
- **Le perméat**, correspondant au fluide et aux substances passées à travers la membrane.

Afin d'accélérer cette séparation de phases, une force motrice est appliquée de part et d'autre de la membrane : cela peut être la pression, un champ électrique, un gradient de température ou une différence de concentration. Les installations les plus courantes de traitement des eaux potables et des eaux usées utilisent la pression comme force motrice.

II.2 Techniques de destruction ou d'élimination.

Elles se subdivisent en deux procédés d'élimination :

- ✓ **L'oxydation thermique ou incinération** : elle permet d'éliminer les concentrations de COV à des températures de travail comprises généralement entre 600 et 850°C.
- ✓ **Oxydation biologique** : Elle consiste à mettre en contact l'effluent gazeux pollué avec des micro-organismes, qui vont utiliser le COV comme substrat et le dégrader en une biomasse composée d'eau et de produits minéraux et de CO₂.
- ✓ **Oxydation catalytique** : cette technique est la plus appréciée car elle permet un traitement des COV à des températures relativement basses comprise entre 300 et 450°C et par conséquent, évite l'émission de produits secondaires indésirables tels que les dioxines et les NO_x.

L'oxydation catalytique des COV est la méthode la plus appropriée de par son faible coût et sa rentabilité (moins d'équipement et pas de régénération).

III. CATALYSEURS D'OXYDATION

III.1 Oxydes de métaux de transition

Ces systèmes ont été largement utilisés dans la réaction d'oxydation des COV. Les oxydes de métaux de transition sont formés à partir des éléments des groupes VIB et IIB de la classification périodique. Ce sont néanmoins des matériaux peu coûteux qui résistent bien à l'empoisonnement, mais à très haute température (> 600°C) ils deviennent instables.

- **Oxydes de cérium**

Les études portant sur l'oxyde de cérium pour l'oxydation des COV sont récentes. L'oxyde de cérium a été largement étudié pour sa grande réductibilité, son importante capacité de stockage de l'oxygène et son aptitude à passer facilement de sa forme réduite à sa forme oxydée ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$). De telles propriétés font de l'oxyde de cérium un catalyseur performant dans le domaine de la dépollution atmosphérique.

III.2 Catalyseurs à base de métaux nobles

Les métaux nobles sont très utilisés dans l'oxydation totale des COV du fait de leur fort pouvoir oxydant, leur bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation sous air humide.

- **Catalyseurs à base de platine**

De nombreuses études désignent le platine comme étant le plus actif pour des réactions d'oxydation. Il est le plus actif pour la formation de dioxyde de carbone. L'association du platine à un autre métal noble est également souvent rencontrée en vue de former des catalyseurs bimétalliques. Cet ajout du platine à un autre métal noble a un effet promoteur qui est lié à l'effet de synergie entre les deux métaux.

Les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition sont généralement moins actifs et moins sélectifs en CO₂ que les métaux nobles. En revanche, ils sont moins chers et résistent mieux à l'empoisonnement.

VI. EFFET DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'OXYDATION

- **Effet de mélange de COV :** Les études effectuées sur ces mélanges de COV ont mis en évidence des phénomènes de compétition sur les sites actifs du catalyseur. En effet, les différentes polarités des COV conduisent à des interactions plus ou moins fortes avec la surface du catalyseur donnant lieu à des compétitions d'adsorption. Suivant la nature des COV, certains pourront réagir directement en phase gazeuse avec l'oxygène chimisorbé sur la surface du catalyseur, tandis que d'autres devront impérativement être adsorbés sur la surface du catalyseur afin d'être oxydés [9-14].
- **Effet de l'eau :** l'eau est un produit de la combustion qui se trouve donc naturellement dans le mélange en cours de réaction. En revanche, afin de mener les expériences dans les conditions réelles de traitement, il est nécessaire d'ajouter de l'eau au mélange initial de COV, puisque l'air à épurer est généralement humide et avec une teneur en eau bien supérieure à celle qui serait obtenue au cours de l'oxydation [10].
- **Effet de la structure des COV :** les travaux de Sokolovski et al montrent qu'il existe une corrélation entre la force de la liaison C-H et la réactivité du COV par oxydation. En effet, plus l'énergie de dissociation est faible, plus la molécule est facile à oxyder. [15-17].

I. INTRODUCTION

Dans le domaine de la catalyse appliquée, les chercheurs suscitent un intérêt croissant aux méthodes de préparation et à la caractérisation des catalyseurs efficaces, qui doivent avoir des propriétés catalytiques et mécaniques remarquables. Ces propriétés leur permettent d'accélérer l'optimisation de leur réactivité. Pour cela, de nombreux oxydes de métaux de transition ont été testés comme catalyseurs à l'état massique ou supporté. Parmi les éléments de terres rares qui ont été découvert en 1803, le cérium est l'élément le plus abondant, il se trouve dans les minéraux légers des terres rares tels que la bastnäsite, l'allanite, la cérite et la monazite.

II. STRUCTURE ET PROPRIETES DE L'OXYDE DE CERIUM

Le cérium est un métal gris argent malléable et doux. Il fait partie des terres rares possédant deux nombres d'oxydation (III et IV) grâce à sa configuration électronique $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$. Il s'oxyde facilement sous air pour former l'oxyde de cérium. Des oxydes non-stœchiométriques déficitaires en oxygène peuvent être facilement formés leur composition varie de Ce_2O_3 à CeO_2 .

La cérine cristallise sous la forme d'une structure cubique de type fluorine (CaF_2) dans laquelle les cations Ce^{4+} forment un réseau cubique centré et les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques [18-19] (Figure II.1).

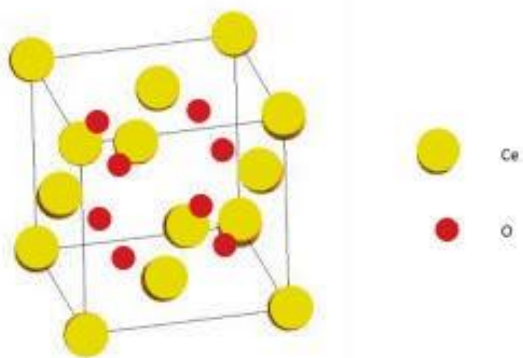


Figure II. 1 : Structure de l'oxyde de cérium [18-19]

L'oxyde de cérium a une grande capacité de stockage de l'oxygène et une aptitude à passer facilement de sa forme réduite à sa forme oxydée [20]. En effet, le cérium passe de

Chapitre II Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de cérium massiques et supportés

l'état (III) dans une atmosphère réductrice et à l'état (IV) dans une atmosphère oxydante [21]. Le comportement réducteur de la cérine est modifié par ajout de dopants tels que Mn ou Zr. L'introduction de ces cations dans la structure de la cérine entraîne la création de défauts et augmente ainsi la mobilité de l'oxygène. De nombreux travaux de la littérature [22-24], ont montré que l'activité catalytique de l'oxyde de cérium dépend fortement de la grande mobilité de ses oxygènes et de la basicité de sa surface.

Un autre facteur influençant l'activité catalytique de la cérine est l'ajout d'un autre métal à la formulation catalytique. De nombreuses formulations d'oxydes mixtes, tels que CeO₂-MnO, CeMgAl, CuVCe ont été étudiées dans la réaction d'oxydation des COV. Ces ajouts ont amélioré les performances de la cérine en augmentant sa résistance mécanique, sa stabilité thermique et sa capacité de stockage d'oxygène.

III. METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS A BASE DE CERIUM

D'après de nombreux travaux de la littérature, les catalyseurs à base d'oxyde de cérium peuvent posséder des propriétés catalytiques différentes selon la méthode de préparation utilisée. En effet, le degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, les propriétés structurales et texturales semblent être fortement dépendantes de la méthode de préparation du catalyseur à base de cérium [25,26].

III.1. Catalyseurs massiques

III.1.1. Préparation de l'oxyde de cérium massique CeO₂

Plusieurs méthodes de synthèse sont utilisées pour préparer le dioxyde de cérium. Outre l'augmentation significative de l'énergie due à l'absence de calcification à haute température que l'on peut trouver dans les méthodes solides, les combinaisons liquides permettent un meilleur contrôle de l'homogénéité chimique des éléments constitutifs. (Le tableau I) présente les différentes méthodes de synthèse utilisées pour préparer l'oxyde de cérium CeO₂.

Chapitre II Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de cérium massiques et supportés

Tableau II.1 : différentes méthodes de synthèse de l'oxyde de cérium CeO₂

Voie de synthèse	Etape de calcination	Temps de synthèse	Références
Précipitation, Coprécipitation	Facultative Les matières organiques	Quelques heures	[27-31]
Décomposition thermique	Facultative Les matières organiques	Demi-journée	[32-35]
Microémulsion	facultative	Quelques heures	[36-39]
Sol-gel	Nécessaire pour éliminer les matières organiques	Quelques heures	[40]
Voie hydrothermale	Facultative	Une journée ou plus	[41,42]
Voie « micro- ondes »	Facultative	Courts (quelques minutes à un peu plus d'une heure)	[43-45]

✓ Préparation de l'oxyde de cérium CeO₂ par la méthode de précipitation

Dans cette partie, nous avons opté de développer la méthode de précipitation car elle est la plus répandue dans le cas de l'oxyde de cérium. Il est à noter que, les catalyseurs préparés par précipitation dépendent fortement des conditions expérimentales telles que le pH du milieu, la concentration des solutions utilisées, la température, la vitesse de la précipitation, la maturation du précipité, le lavage et le traitement thermique.

Prenons à titre d'exemple le protocole de synthèse utilisé par **Prabaharan *et al.* [46]**. Ils ont synthétisé la cérine CeO₂ par précipitation en utilisant le sulfate de cérium (Ce₂(SO₄)₂, 1g) et l'acide oxalique pris en proportions stœchiométriques (H₂C₂O₄) dans 100 ml d'eau distillée. Après 5 heures d'agitation, la solution claire obtenue est ajoutée goutte à goutte à 10 ml d'eau ammoniacale en agitant pendant 2 h. Le précipité obtenu est lavé à l'eau déionisée et séché 24h à 70°C, puis calciné à 700 °C pendant 4 h sous un flux d'air sec.

III.2. Préparation des oxydes mixtes à base de cérium

Plusieurs méthodes de synthèses ont été utilisées dans les préparations des oxydes mixtes. Il existe autant de méthodes que de formulations catalytiques. Dans cette partie, nous tenterons de décrire les protocoles de synthèse utilisés les plus courants dans la littérature [47,48].

✓ Préparation de MnO-CeO₂ par la méthode hydrothermale

Le système MnO-CeO₂ à différents rapports atomique Mn/Ce allant de $\frac{1}{9}$ à $\frac{9}{1}$ a été préparé par la méthode hydrothermale [47]. Des quantités de nitrate de cérium et de manganèse sont dissoutes dans un volume approprié d'eau bi distillée, l'ensemble est soumis à une agitation magnétique moyenne pendant un quart d'heure, au bout duquel est ajoutée un volume précis d'hydroxyde de sodium à la concentration 6 M. Le mélange obtenu est mis sous une agitation jusqu'à ce que le mélange final devienne homogène.

La solution obtenue est transvasée dans une poche téflon d'un réacteur autoclave (figure 2). Une fois la solution dans le réacteur, l'ensemble est plongé dans un bain de sable chauffé à 120°C pendant 24 h. Suite à cela, le réacteur est retiré du bain et refroidit à l'air ambiant. Le produit dense obtenu est récupéré, filtré puis lavé plusieurs fois à l'alcool (éthanol absolu) et à l'eau distillée successivement, sur un dispositif de filtration sous vide à l'aide d'une pompe. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit.



Figure II.2: Réacteur autoclave.

✓ Préparation de MnO-CeO₂ par la méthode sol-gel

X. Tang *et al.* [49], ont préparé le système MnO-CeO₂ par le protocole sol-gel suivant. Une solution aqueuse contenant nitrate de manganèse, nitrate de cérium et acide citrique avec un rapport molaire (acide citrique/ (Mn + Ce) = 1) est progressivement chauffé à 323 K et maintenue à cette température pendant 2 h sous agitation. Le gel jaunâtre formé est séché à 383 K pendant 12 h, puis calciné à 773 K pendant 6 h à l'air libre.

✓ Préparation de MnO-CeO₂ par la méthode de coprécipitation

Des quantités de nitrate de manganèse et de nitrate de cérium sont dissoutes dans un minimum d'eau distillée. La solution résultante est maintenue sous agitation jusqu'à dissolution complète des sels précurseurs. Par la suite la solution KOH 2M est ajoutée goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 10,5 et l'obtention d'un précipité. Ce dernier est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée. Le solide obtenu est séché à 383 K pendant 12 h [48].

IV. CATALYSEURS SUPPORTÉS

De nombreuses études [49,50], ont permis de développer les catalyseurs supportés. Bien que le support soit généralement peu actif ou neutre, il peut éventuellement contribuer à l'activité des catalyseurs. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquiescer une certaine stabilité à l'état dispersé [51], et d'augmenter ainsi sa surface active disponible. Le choix du support est souvent basé sur un certain nombre de propriétés nécessaires, parmi lesquelles :

- La neutralité chimique,
- Les bonnes propriétés mécaniques,
- La stabilité thermique dans les conditions de la réaction et de la régénération,
- Une grande aire spécifique,
- Une porosité avec des tailles moyennes de pores, pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores,
- La résistance à la surchauffe et un faible cout.

Les deux méthodes de préparation les plus répandue pour la préparation des catalyseurs à base de cérium supportés sont la méthode d'imprégnation et la méthode de

Chapitre II Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de cérium massiques et supportés

dépôt-précipitation. L'imprégnation conduit à la formation de particules de tailles différentes sur la surface du support et le dépôt-précipitation conduit en général à la formation de nanoparticules dispersées sur la surface et dans la masse du support.

Dans cette partie, nous allons détailler le protocole de synthèse du système Mn-CeAl₂O₃ préparé par Meng wu et coll [52] par imprégnation.

✓ Préparation du système supporté MnO_x-CeO₂/Al₂O₃ par imprégnation

Meng wu et coll [52], ont préparé le système supporté CeO₂-MnO_x /Al₂O₃ à différent rapport Mn/Ce par imprégnation classique du support Al₂O₃ suivant la méthode d'Ippatieff [53]. Le support est mis en contact avec les solutions des précurseurs de nitrate de manganèse (Mn (NO₃)₂) et nitrate de cérium (Ce (NO₃)₃, 6H₂O (99%)) de concentration connue. Le sel se dépose à la surface du support par échange ionique. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pour « maturation ». L'excès de solvant est évaporé, sous agitation permanente à 80°C. Le produit obtenu (sous forme de pâte) est séché à l'étuve pendant 12 h à 100°C. Les poudres sont ensuite calcinées, sous flux d'air, à 550°C pendant 4 heures.

V.MISE EN FORME DES CATALYSEURS

La mise en forme des catalyseurs dépend de la nature de la réaction envisagée. Dans les réactions à lit fixe, le diamètre des particules doit être suffisant pour éviter les pertes de charge trop importantes. Dans un premier temps, on a donc intérêt à agglomérer la poudre fabriquée.

La mise en forme de la poudre du catalyseur en taille et forme convenables s'effectue selon deux façons :

- **Compactage de la poudre** : une pression allant jusqu'à 300 atmosphères est appliquée pour obtenir des différentes formes, cylindres, anneaux, pastilles ou granulés.
- **Mise en forme de fils ou de granulés** : la pâte du précipité humide est pressée sous forme de fils ou peut être forcée à travers des ouvertures d'un plateau perforé afin d'obtenir des granulés.

Chapitre II Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de cérium massiques et supportés

Ces méthodes de moulage affectent l'aire spécifique et la structure poreuse du catalyseur.

La morphologie et la taille des grains des catalyseurs sont choisies en fonction du type de réaction d'application et du type du réacteur utilisé (tableau 3). Le meilleur choix est conditionné par l'hydrodynamique, par les limitations des transferts de masse et de chaleur, par la perte de charge au sein du réacteur.

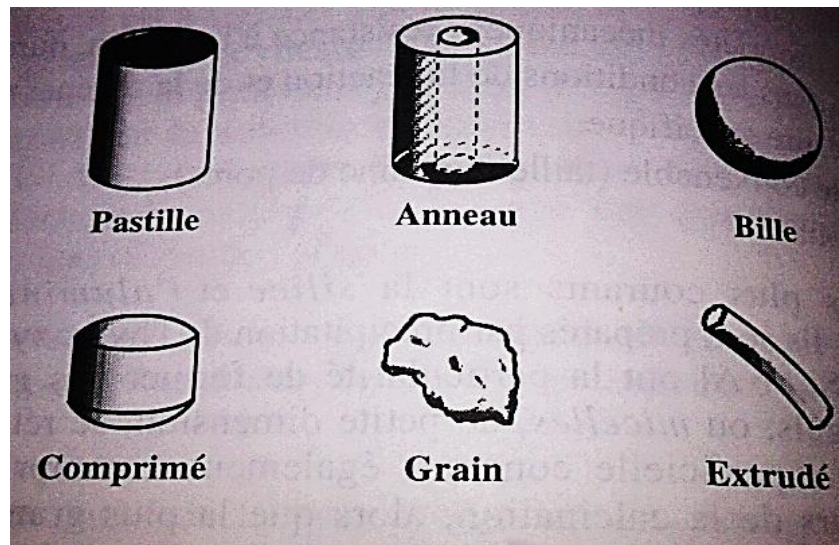


Figure II.3 : Différentes formes des catalyseurs.

Chapitre II Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de cérium massiques et supportés

Tableau II. 2 : caractéristiques des mises en forme des catalyseurs.

Forme	La mise en forme	Diamètre (mm)	Réacteur	Exemple d'application
Poudre	Atomisation	$(10 - 700) 10^{-3}$	Lit fluidisé	Craquage catalytique
Pastille	Pressage	1 - 10	Lit fixe	Oxydation sélective
Extrudés	Extrusion	0,7 - 5	Lit fixe	Hydrotraitement
Billes	Egouttage	1 - 3	Lit mobile	Reformage catalytique
Granules	Granulation	1,5 - 8	Lit fixe	Hydrogénation sélective, adsorbants

I. INTRODUCTION

D'après de nombreux travaux de la littérature (chapitre I), les catalyseurs à base d'oxyde de cérium peuvent posséder des propriétés physicochimiques et catalytiques différentes selon que ces catalyseurs soient préparés par des protocoles de synthèse différents (sol-gel, hydrothermal...) ou selon qu'ils soient massiques ou supportés ou modifiés par l'ajout d'un promoteur (système Ce-Mn-O, Ce-Cu-O). Afin de comprendre l'activité catalytique des matériaux à base de cérium utilisés en oxydation de composés organiques volatiles, l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matériaux est indispensable. Plusieurs techniques de caractérisation sont alors utilisées. Dans cette partie sont présentées les principales techniques de caractérisation, tirées de la littérature, de l'oxyde de cérium massique CeO_2 , de l'oxyde mixte massique $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ et supporté $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II.1 Caractérisation de l'oxyde de cérium CeO_2

II.1.1 Propriétés structurales

- Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du spectre de diffraction de l'oxyde de cérium (Figure III.1) montre une bonne cristallisation du système préparé par la méthode de précipitation par R. Suresh et al [53], et les pics spécifiques du système cristallin cubique sont obtenus. Cette caractéristique est confirmée par l'existence de deux pics intenses (111) et (220), et d'autres pics moins intenses, généralement asymétriques, viennent confirmer la structure, il s'agit des pics identifiés et indexés des plans réticulaires présentés dans le tableau (III.1). L'ensemble des pics sont associés au réseau cubique de CeO_2 , ce qui est en bon accord avec les données du JCPDS (898436)

Tableau III.1 les valeurs des angles des pics et indexations

Plans réticulaires	(111)	(220)	(200)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
Angles de Bragg (2θ)	28,5°	47°	33,1°	56,3°	59,1°	69,5°	76,7°	79,1°

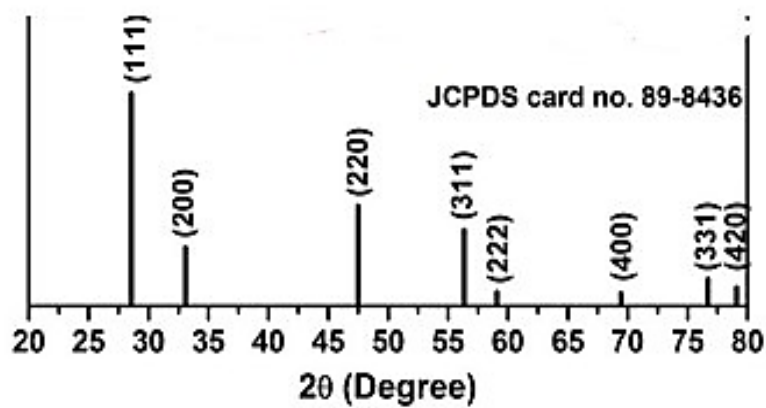


Figure III. 1 : diffractogramme de nanoparticule de CeO₂

- Spectroscopie Raman

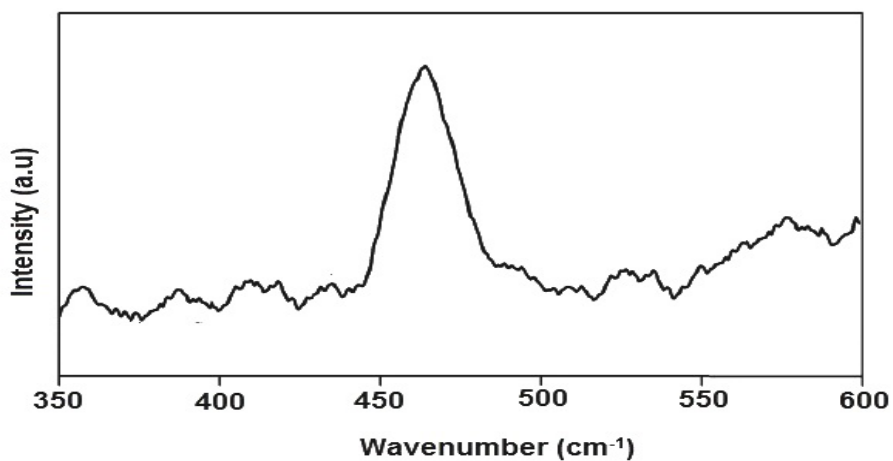


Figure III. 2 : rpectre Raman de CeO₂

Pour l'étude du système CeO₂, Prabaharan et al [54], ont utilisé la spectroscopie Raman. Cette technique donne des informations qui, dans certains cas, peuvent compléter celles fournies par la diffraction des rayons X. En effet, le spectre Raman (Figure III.2) de l'oxyde de cérium confirme le système cristallin cubique caractérisé par la bande 464 cm⁻¹[55].

II.1.2. Propriétés texturales de l'oxyde de cérium

- Surface spécifique BET

Plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer les propriétés texturales d'un matériau. La quantité de gaz adsorbé (exprimée en volume), en fonction de la pression de vapeur à l'équilibre, permet de déterminer les surfaces spécifiques des solides. La plus connue des méthodes et celle recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), est la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller [56] connue sous le nom de modèle « B.E.T. ». Les résultats de cette méthode, rapportés par A.J. Khan et al [57], montre pour l'oxyde de cérium préparé par co-précipitation une surface spécifique de l'ordre de 165 m²/g et un volume poreux égale à 0,16 cm³/g.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ainsi que la distribution des pores déterminée par la méthode BJH du solide CeO₂ sont illustrées respectivement sur les figures III.3 (a) et III.3(b).

Suivant la classification IUPAC [58], on remarque que l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue est de type V (Figure III.3 (a)), elle est caractéristique d'un solide mésoporeux, les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles. L'examen des résultats regroupés dans la figure III.3 révèle une seule étape de condensation capillaire de CeO₂ co-précipité. La boucle hystérésis commence à une pression partielle P/P_0 d'environ 0,4 indiquant la présence de mésopores uniformes [59,60]. Celle-ci se prolonge à des pressions partielles plus élevées ($P/P_0 > 0,85$).

La distribution des pores déterminée par la méthode BJH est représentée par plusieurs pics fins et uniformes qui témoignent que le diamètre des pores varie entre 32 nm et 185 nm.

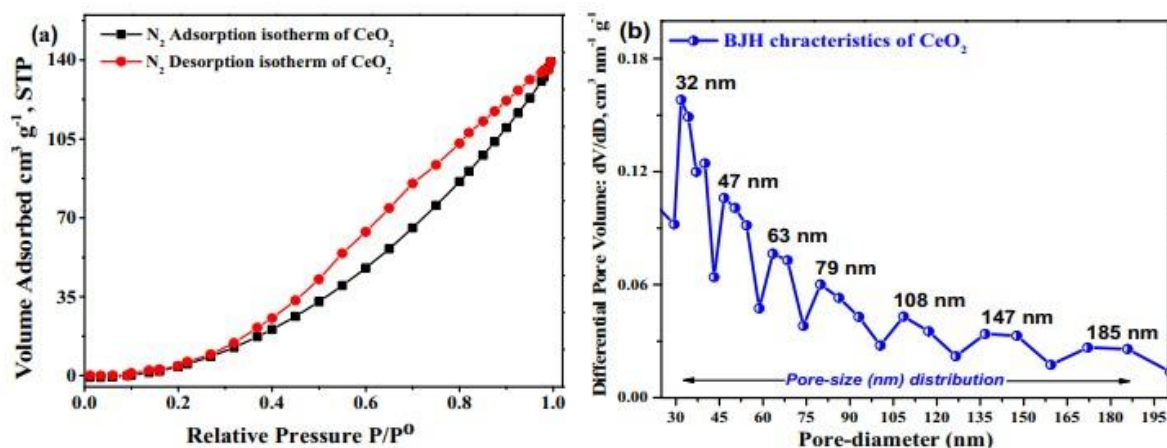


Figure III. 3 : isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à la surface de CeO₂ déterminée par la méthode BET (a) et la distribution des pores par la méthode BJH (b).

- Analyse par la microscopie électronique à balayage

L'autre analyse qui permet de mettre en évidence la morphologie du système CeO₂ Co-précipité est la microscopie électronique à balayage MEB. Comme le montre la Figure III.4, des particules de tailles petites, avec une distribution de taille uniforme et un degré de cristallisation relativement faible peuvent être observées pour l'oxyde de cérium.

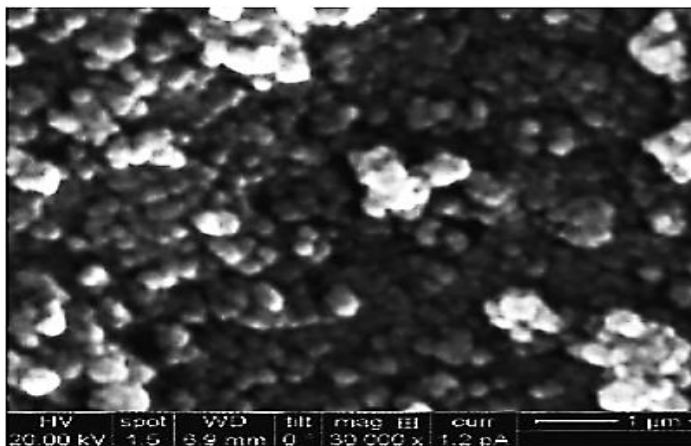


Figure III.4 : MEB de CeO₂

II.2. Caractérisation de l'oxyde mixte MnO_x-CeO₂

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de la littérature portant sur la caractérisation du système MnO_x-CeO₂, afin de montrer l'effet promoteur du manganèse sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium.

II.2.1 Propriétés structurales de l'oxyde mixte MnO_x-CeO₂

- Diffraction des rayons X (DRX)

X. Tang et coll. [48], ont analysé par DRX le système oxyde mixte MnO_x-CeO₂ préparé par Co-précipitation à différent rapport molaire ($\frac{Mn}{(Mn+Ce)}$). Les auteurs rapportent que les phases cristallines observées dans l'échantillon oxydes mixte MnO_x-CeO₂ dépendent fortement du rapport molaire ($\frac{Mn}{(Mn+Ce)}$) et de la température de calcination. En effet, pour le rapport molaire ($\frac{Mn}{(Mn+Ce)}$) $\geq 0,75$, le diffractogramme obtenu montre la présence des deux phases Mn₂O₃ et CeO₂. En revanche, pour un rapport molaire ($\frac{Mn}{(Mn+Ce)}$) $< 0,5$, seule la phase CeO₂ est observée. Aucune phase de manganèse n'est détectée. Ce résultat est probablement dû à la formation de la solution solide entre Mn₂O₃ et CeO₂. Ce résultat est également observé lorsque la température de calcination est inférieure à 500°C où seule la phase CeO₂ est observée et aucune trace de l'oxyde de manganèse n'est détectée. Pour interpréter ce résultat, les auteurs ont calculé les paramètres du réseau cristallin de l'oxyde de cérium CeO₂ dans l'oxyde mixte MnO_x-CeO₂. Comparé aux paramètres cristallographiques de CeO₂ pur, ceux dans l'oxyde mixte MnO_x-CeO₂ sont plus petits. Ainsi, les auteurs ont attribué ce résultat à l'incorporation du manganèse dans la structure cubique de l'oxyde de cérium formant ainsi une solution solide.

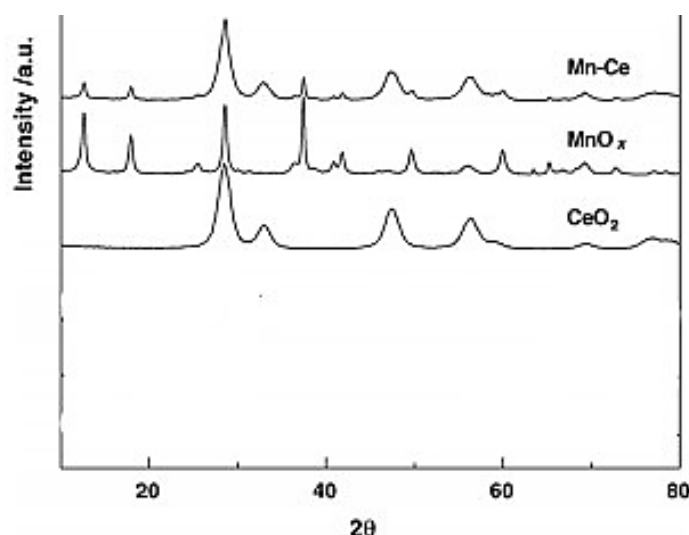


Figure III. 5 : diffractogrammes DRX des catalyseurs MnO_x-CeO₂, CeO₂, MnO_x

II.2.2. Propriétés texturales de l'oxyde mixte MnO_x-CeO₂

La coexistence des deux métaux manganèse et cérium dans le solide influe considérablement sur la texture des oxydes de manganèse et de l'oxyde de cérium purs. En effet, l'examen des résultats, rapportés par X-Tang et Coll., présentés dans le tableau III.2, montre que la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ sont plus élevés que ceux observés dans les oxydes de manganèse et de cérium purs. Le diamètre des pores de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ est de l'ordre de 8,93 nm, il témoigne d'une texture microporeuse du système.

Tableau III.2 : surfaces, volumes et diamètres moyens des pores des catalyseurs

Échantillon	Surface (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen de pores (nm)
CeO ₂	118,4	0,123	3,50
MnO _x	33,3	0,260	33,08
MnO _x -CeO ₂ -773*	126,3	0,356	8,93

* Température de calcinations égale à 773°C

III.3 CARACTERISATION DU SYSTEME Ce-Mn/Al₂O₃

Dans cette partie, nous présenterons les résultats élaborés par Meng Wu et coll. [52] qui portent sur la caractérisation du système Ce-Mn/Al₂O₃ préparé par imprégnation. L'effet du support sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde mixte Ce-Mn est évalué.

III.3.1 Propriétés structurales

Les diffractogrammes du système Ce_x-Mn_y/Al₂O₃ à différents rapports molaire Mn/Ce sont illustrés dans la figure III.6.

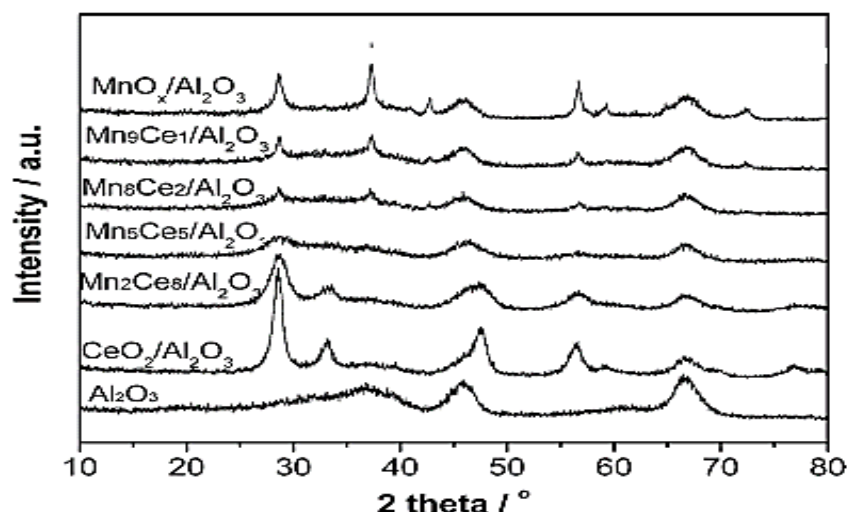


Figure III.6: diffractogrammes DRX de catalyseurs à oxydes mixtes Mn_xCe_y/Al_2O_3 avec différents rapports de Mn/Ce.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette analyse sont cités ci-dessous.

- ✓ Le support Al_2O_3 ne présente que trois larges pics de diffraction à $36,9^\circ$, $45,9^\circ$ et $66,6^\circ$, attribués à la phase spinelle.
- ✓ Le diffractogramme du système CeO_2/Al_2O_3 présente les pics de diffraction à $28,6^\circ$; $33,3^\circ$; $47,5^\circ$ et $56,5^\circ$ caractéristiques de la phase cérianite de structure type-fluorine. La fluorine cristallise dans le système cristallin cubique, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.
- ✓ La présence du manganèse dans la formulation catalytique a un effet remarquable sur les propriétés structurales du système Ce_xMn_y/Al_2O_3 . En effet, les pics de faibles intensités, observés sur les diffractogrammes obtenus, témoignent la diminution du degré de cristallinité du système quand le rapport Mn/Ce varie de 0,25 à 4. Ce résultat est cohérent avec les valeurs du calcul de la taille moyenne des particules de cérium, déterminé par l'équation de Scherrer appliqué à la réflexion [1 1 1] de la cérianite (Tableau III.3), qui montrent que la taille des particules de cérium augmente quand le rapport Mn/Ce diminue.
- ✓ De plus, les pics de diffraction de la structure cubique de type fluorite des catalyseurs d'oxydes mixtes supporté Mn_xCe_y / Al_2O_3 passent à des valeurs légèrement plus élevées d'angles de Bragg de $28,7^\circ$ à $29,0^\circ$, indiquant qu'une partie des espèces de manganèse peuvent pénétrer dans le réseau de fluorite pour former la solution solide $MnCeO_x$ [61]. Etant donné que, le rayon ionique de Mn^{3+} (0,066 nm) est plus petit que

celui de Ce^{4+} (0,094 nm), l'incorporation de Mn^{3+} dans le réseau de fluorite est possible et entraîne ainsi la diminution des paramètres de réseau, ce qui justifie les résultats présentés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3 : propriétés des catalyseurs à base d'oxydes mixtes $\text{Mn}_x\text{Ce}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalyseurs	Mn/Ce	$d_{111(\text{CeO}_2)}$ (Å°)	d_{CeO_2} (nm) ^a	d_{MnO_2} (nm) ^b
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	16,9
$\text{Mn}_9\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$	9/1	NT	NT	9,8
$\text{Mn}_8\text{Ce}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8/2	NT	NT	7,0
$\text{MnO}_5\text{Ce}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	5/5	3,0973	4,8	NT
$\text{Mn}_2\text{Ce}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$	2/8	3,1037	5,2	NT
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	3,1164	10,5	-

a, b : diamètre des particules déterminé par l'équation de Scherrer, appliquée à la réflexion [1 1 1] de la cérianite et à la réflexion [1 0 1] de la pyrolusite, respectivement.

NT : non détectable.

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées ex-situ avant le test catalytique. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : superficies des catalyseurs à base d'oxydes mixtes Mn_xCe_y/Al_2O_3

Catalyseurs	Mn/Ce	Superficie (m ² /g)
MnO_x/Al_2O_3	-	141
Mn_9Ce_1/Al_2O_3	9/1	159
Mn_8Ce_2/Al_2O_3	8/2	135
MnO_5Ce_5/Al_2O_3	5/5	118
Mn_2Ce_8/Al_2O_3	2/8	136
CeO_2/Al_2O_3	-	188

A partir de ces résultats, nous constatons que les aires spécifiques des systèmes oxydes mixtes Ce_xMn_y/Al_2O_3 sont relativement faibles comparées à l'aire spécifique du système sans manganèse CeO_2/Al_2O_3 . Ce fait pourrait être interprété par la formation de multicouches d'espèces de manganèse et /ou de cérium, celles-ci pourraient conduire à un blocage des plus petits micropores du support.

III. CONCLUSION

Cette étude, portant sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs CeO_2 , MnO_2 - CeO_2 et Ce_xMn_y/Al_2O_3 , nous a permis de mettre en évidence l'influence du manganèse et du support sur les propriétés du système à base de cérium.

- Les analyses DRX et Raman ont montré que l'oxyde de cérium cristallise dans le système cubique. Cet oxyde préparé par co-précipitation conduit à l'obtention d'un solide mésoporeux de surface spécifique relativement bonne qui est de l'ordre de 165 m²/g.
- Dans l'oxyde mixte MnO_x-CeO_2 , les phases cristallines observées dans l'échantillon dépendent fortement du rapport molaire $\left(\frac{Mn}{Mn+Ce}\right)$ et de la température de calcination. Un rapport molaire $\left(\frac{Mn}{Mn+Ce}\right) < 0,5$ et une température

de calcination inférieur à 500°C peuvent conduire à la formation d'une solution solide CeMnO_x suite à l'incorporation du manganèse dans la structure cubique de l'oxyde de cérium. Par ailleurs, la coexistence des deux métaux manganèse et cérium dans le solide conduit à l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux de l'oxyde mixte.

- Dans l'oxyde mixte supporté $\text{Ce}_x\text{Mn}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, le degré de cristallinité de la phase CeO_2 et la taille des particules de cérium diminuent quand le rapport $\frac{\text{Mn}}{\text{Ce}}$ augmente, ce résultat pourrait être dû aux fortes interactions, favorisées par le support, entre les particules de manganèse et de cérium. Ces interactions favorisent la dispersion des particules de cérium à la surface du support et par conséquent conduisent à la diminution du degré de cristallinité de l'oxyde de cérium.

I. INTRODUCTION

L'oxydation catalytique des COV en dioxyde de carbone et en eau est une voie prometteuse pour l'élimination de ces polluants. Sur le plan économique, l'utilisation de catalyseurs lors de la combustion des polluants présente l'avantage de diminuer la température d'oxydation (200-500°C) et d'éviter la formation des NO_x.

Cette transformation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tels que la composition du système catalytique, l'ajout de l'eau, l'effet du mélange et les conditions de réaction et de prétraitement (composition du mélange gazeux, temps de contact et températures de réaction).

Parmi les nombreuses formulations catalytiques développées dans la littérature, le mélange d'oxydes MnO_x-CeO₂ semble être un matériau actif pour réduire des polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse, comparé aux oxydes MnO_x et CeO₂ testés séparément [62]. L'incorporation des ions manganèse dans l'oxyde de cérium améliore la capacité de stockage de l'oxygène du cérium ainsi que la mobilité de l'oxygène à la surface des oxydes mixtes [63].

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les propriétés physico-chimiques des catalyseurs CeO₂, Mn-Ce massique et supporté sur l'alumine. Dans ce présent chapitre, nous allons exposer les résultats réalisés par D. Delimaris et T. Ioannides [64], qui portent sur les mesures d'activité des oxydes purs CeO₂, MnO_x et de l'oxyde mixte Mn_xCe_{1-x} dans l'oxydation des composés organiques volatils. Les polluants testés sont l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le toluène.

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'ETHANOL

Les tests d'activité catalytique, réalisés par D. Delimaris et coll. [65], ont été effectués à pression atmosphérique et dans un domaine de température variant entre 140-420°C. Avant chaque test catalytique, les matériaux sont prétraités en les chauffant pendant 15 min à 300°C sous un mélange de gaz O₂ (20%vol) /He, suivi d'un refroidissement sous flux d'hélium pur jusqu'à la température de réaction. La masse de catalyseurs utilisée est de 0,06 g (avec une taille de particules dans l'intervalle 90 < Ø < 180 nm). Le mélange gazeux COV/Air est envoyé dans le réacteur, dans lequel est placé l'échantillon entre deux morceaux de laine de

quartz. Ensuite le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine. Le débit total de mélange est de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($W/F = 0,072 \text{ g s cm}^{-3}$).

I. ANALYSE DES PRODUITS DE REACTION

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion de COV est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-14B équipé de TCD et de FID), pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement.

II. EXPLOITATION DES RESULTATS

Les formules de calculs générales utilisées pour les travaux de la référence utilisée [66] sont données ci-dessous.

L'activité des catalyseurs est évaluée par la conversion de COV (notée Conv) :

$$\% \text{ Conv. COV} = \frac{\text{Conc. al} - \text{Conc. sor}}{\text{Conc. al}} \times 100$$

La sélectivité d'un catalyseur en produit correspond à la concentration de produit *i* formé au cours de la réaction sur la concentration du COV initialement introduite, en respectant la stœchiométrie de la réaction. Les sélectivités des produits *i* (CO_2 , acétaldéhyde et acétate éthylique), formés au cours de l'oxydation de l'éthanol, ont été calculées par les relations suivantes. Les sélectivités en CO_2 , acétaldéhyde et acétate d'éthyle notées, respectivement, $\text{Sel}_{(\text{CO}_2)}$, $\text{Sel}_{(\text{acétaldéhyde})}$ et $\text{Sel}_{(\text{acétate d'éthyle})}$.

$$\text{Sel}_{(\text{CO}_2)} = \frac{c.\text{sor}(\text{CO}_2)/2}{c.\text{al}(\text{EtOH})}$$

$$\text{Sel}_{(\text{acétaldéhyde})} = \frac{c.\text{sor}(\text{acétaldéhyde})}{c.\text{al}(\text{EtOH})}$$

$$\text{Sel}_{(\text{acétate d'éthyle})} = \frac{c.\text{sor}(\text{acétate d'éthyle}) \times 2}{c.\text{al}(\text{EtOH})}$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

Sel : sélectivité.

$C_{.\text{sor}}$: concentration du réactif restante ou du produit formé.

$C_{.\text{al}}$: concentration du réactif initialement introduite.

III. ACTIVITE CATALYTIQUE DES CATALYSEURS PREPARES DANS L'OXYDATION DES COV

Dans cette partie, nous allons examiner et rapporter les résultats de l'effet des paramètres opératoire sur l'activité catalytique des oxydes, CeO_2 , MnO_x et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, dans l'oxydation de l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le toluène comme COV.

Les paramètres examinés sont:

- ✓ Effet de la température de réaction sur la réactivité des trois systèmes étudiés,
- ✓ Effet de la nature du COV sur la sélectivité en CO_2 .
- ✓ Effet de l'ajout de l'eau.

III.1. Effet de la température de réaction sur la réactivité des COV

- ✓ **Effet de la température de réaction sur la réactivité de l'éthanol**

La figure IV.1 illustre les variations de la conversion de l'éthanol en CO_2 , en fonction de la température, pour les trois systèmes étudiés, CeO_2 , MnO_x et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. Les résultats présentés ci-dessous montrent que:

- Pour l'oxyde de cérium CeO_2 , l'activité catalytique est nulle entre 120-160°C ; cette température n'étant pas suffisante pour activer les liaisons C-H et O-H de l'éthanol par l'oxygène du réseau. En revanche, les deux autres oxydes massiques MnO_x et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ présentent une activité à partir de 140°C, cependant elle reste faible.
- Entre 160-230°C, l'activité des oxydes étudiés augmente progressivement avec la température. Pour tous les solides, le maximum de conversion est observé entre 200 et 230°C.
- La teneur en manganèse de 5 à 75% influe sur la réactivité de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. En effet, l'addition de MnO_x à CeO_2 conduit à l'augmentation progressive de l'activité en fonction de la teneur en Mn. Elle atteint un optimum quand la teneur en Mn est de moitié. En effet, le catalyseur $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ est le plus actif, il conduit à la conversion totale de l'éthanol en CO_2 à 200°C comparée à celles obtenues en présence de MnO_x et CeO_2 seuls, qui sont à 240 et 280°C respectivement.

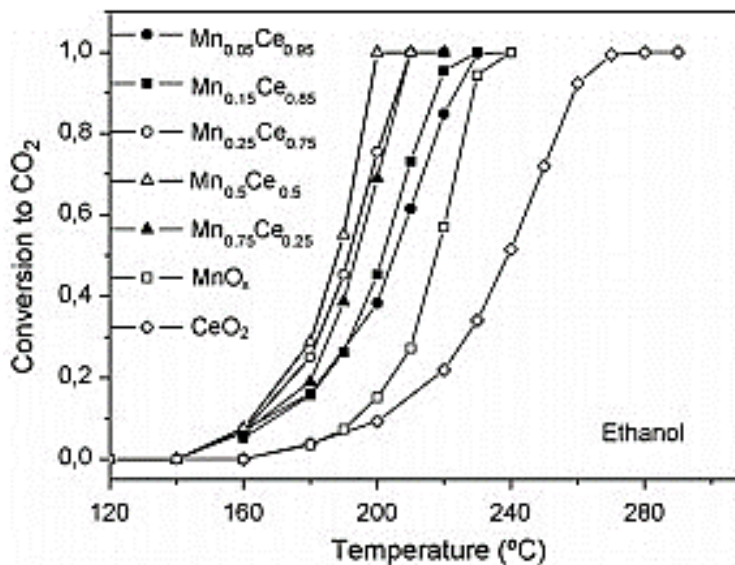


Figure IV. 1 : Conversion de l'éthanol en CO₂ en présence des catalyseurs CeO₂, MnO_x et Mn–Ce : Mn_{0.75}Ce_{0.25} ; Mn_{0.5}Ce_{0.5} ; Mn_{0.25}Ce_{0.75} ; Mn_{0.15}Ce_{0.85} ; Mn_{0.05}Ce_{0.95}.

✓ **Effet de la température de réaction sur la réactivité de l'acétate d'éthyle**

Les résultats de l'oxydation de l'acétate d'éthyle en présence des oxydes CeO₂, MnO_x et Mn_x-Ce_x sont présentés sur la figure IV.2. Ces résultats obtenus montrent que:

- La conversion de l'acétate d'éthyle en CO₂ augmente avec la température,
- Tous les catalyseurs conduisent à une conversion totale de l'acétate d'éthyle en CO₂, mais elle est atteinte à des températures de réactions différentes. En présence des oxydes CeO₂ et MnO_x, le début de la conversion du réactif en CO₂ commence à 200 et à 180°C jusqu'à atteindre un maximum (100%) et se stabilise à 280 et à 240°C, respectivement.
- Comme pour l'oxydation de l'éthanol, l'oxydation de l'acétate d'éthyle en présence du catalyseur mixte Mn_{0.5}Ce_{0.5} est meilleure. Ce dernier conduit à la conversion totale en CO₂ à faible température T= 220°C. En revanche, les oxydes Mn_x-Ce_x contenant les autres teneurs se stabilisent dans l'intervalle de température 220-250°C avec 100% de sélectivité en CO₂.

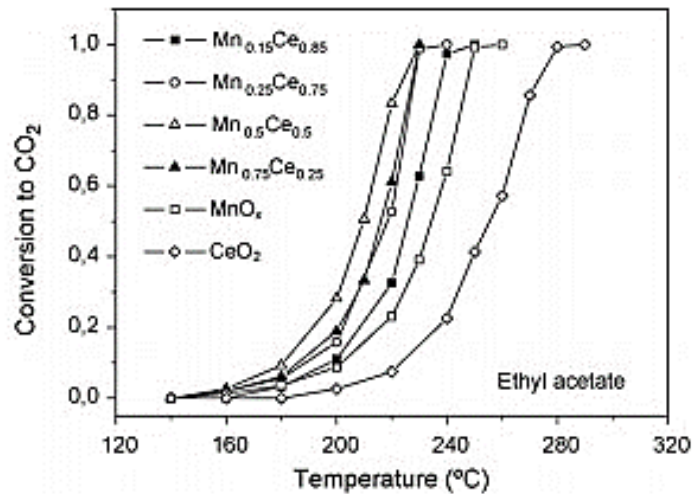


Figure IV.2 : Conversion de l'acétate d'éthyle en CO₂ en présence des catalyseurs CeO₂, MnO_x et Mn-Ce

✓ **Effet de la température de réaction sur la réactivité du toluène**

La figure IV.3 illustre les résultats de la conversion de toluène en CO₂ en fonction de la température et en présence des catalyseurs CeO₂, MnO_x et Mn_x-Ce_x.

L'examen de ces résultats montre que :

- Pour les trois systèmes étudiés, la conversion du toluène augmente également avec la température jusqu'à atteindre la conversion totale du toluène en CO₂ et
- L'oxyde de cérium CeO₂ présente une évolution lente et progressive de 180°C à 420°C, il présente une activité et une stabilité moindres comparées aux deux autres systèmes MnO_x et MnO_x-CeO₂.

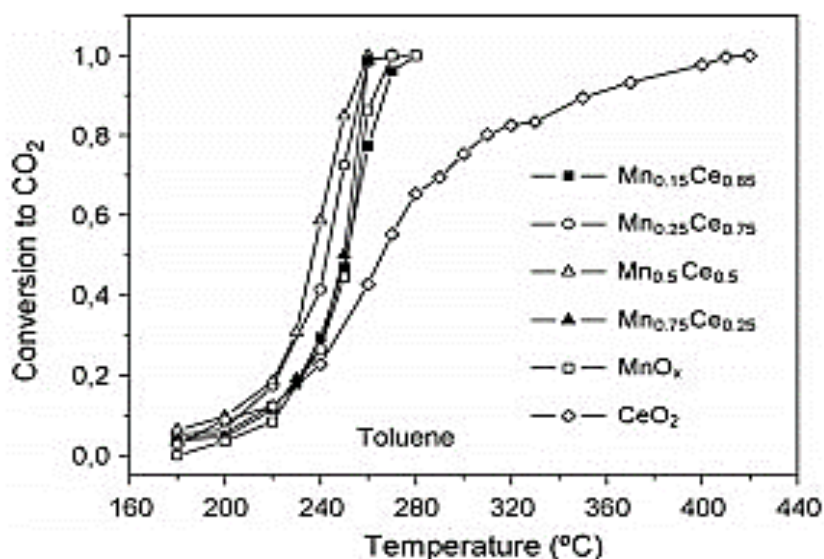


Figure IV.3 : Conversion du toluène en CO₂ en utilisant CeO₂, MnO_x et Mn–Ce ; Mn_{0,75}Ce_{0,25} ; Mn_{0,5}Ce_{0,5} ; Mn_{0,25}Ce_{0,75} et Mn_{0,15}Ce_{0,85}.

III.2. Effet de la nature de COV sur la sélectivité des produits de la réaction

A des températures inférieures ou égales à 250°C, l'oxydation des COV examinés conduit à l'obtention des autres produits associés au CO₂. Dans cette partie, nous allons rapporter les résultats de l'effet de la nature du COV sur la sélectivité des produits de la réaction en présence des oxydes CeO₂, MnO_x et Mn_{0,5}Ce_{0,5}.

✓ Effet de l'éthanol sur la répartition des produits de l'oxydation

La figure IV.4 illustre le taux de conversion de l'éthanol et la répartition des produits de l'oxydation, à des températures ne dépassant pas 250°C, en présence des catalyseurs CeO₂, MnO_x, Mn_{0,5}Ce_{0,5}.

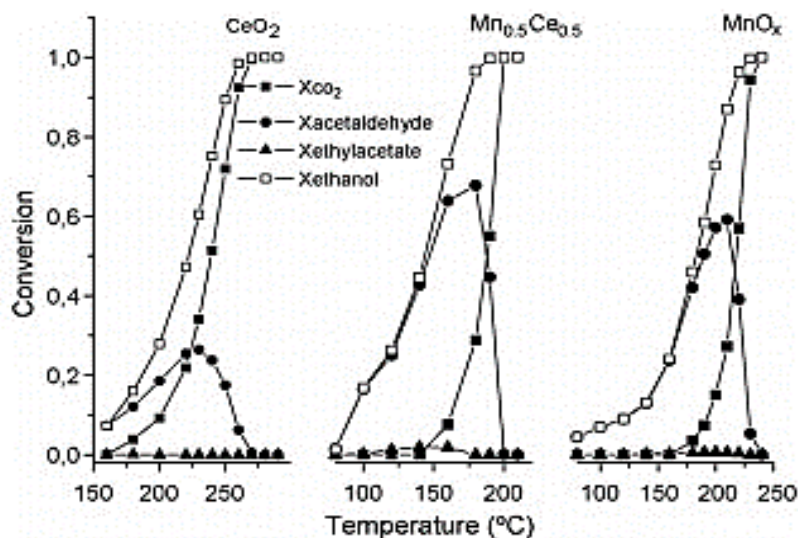


Figure IV.4 : Répartition des produits de l'oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs CeO₂, MnO_x et Mn_{0.5}Ce_{0.5}

L'examen des résultats obtenus montre que :

- Lors de l'oxydation de l'éthanol à des températures ne dépassant pas 250°C, les produits observés sont l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle et le CO₂,
- La conversion de l'éthanol en acétate d'éthyle est observée uniquement en présence de l'oxyde mixte Mn_{0.5}Ce_{0.5}, cependant la quantité formée reste faible et
- La formation de l'acétaldéhyde est observée en présence des trois systèmes. La quantité formée dépend considérablement de la formulation catalytique. Il est à l'état de trace en présence de l'oxyde de cérium pur. En présence du système MnO_x, un rendement de 50% en acétaldéhyde est obtenu à 200°C. Par ailleurs, la formation de l'acétaldéhyde est beaucoup plus prononcée en présence du système mixte Mn_{0.5}Ce_{0.5}, un rendement de 75% est obtenu à 175°C.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure, en accord avec D. Delimaris et coll. que l'acétaldéhyde est le produit intermédiaire au cours de l'oxydation de l'éthanol en CO₂. La distribution des produits observés implique que l'oxydation totale de l'éthanol sur des catalyseurs Mn-Ce est une réaction en série, elle passe par la formation de l'acétaldéhyde qui s'oxyde à son tour pour former le CO₂.



✓ **Effet de l'acétate d'éthyle sur la répartition des produits de l'oxydation**

La figure IV.5 présente la conversion de l'acétate d'éthyle ainsi que la distribution des produits d'oxydation obtenus sur les catalyseurs CeO_2 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ et MnO_x .

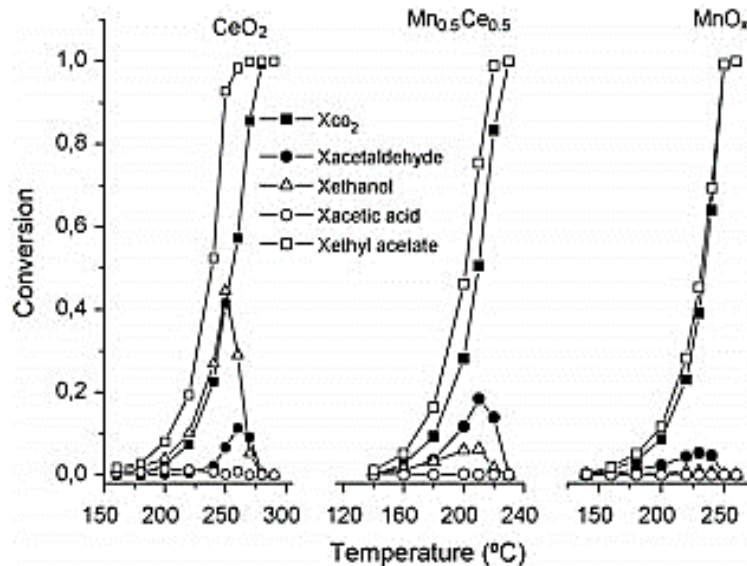


Figure IV. 5 : Distribution des produits de l'oxydation de l'acétate d'éthyle sur les catalyseurs CeO_2 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ et MnO_x

- L'oxydation de l'acétate d'éthyle conduit à l'obtention de CO_2 , l'éthanol, l'acétaldéhyde et l'acide acétique.
- L'oxydation totale de l'acétate d'éthyle en CO_2 suit l'ordre suivant :
 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ (% CO_2 = 80 % à $T = 215^\circ\text{C}$) > MnO_x (% CO_2 = 60% à $T = 240^\circ\text{C}$) > CeO_2 (100% CO_2 à $T = 280^\circ\text{C}$).
- La présence de l'éthanol et de l'acide acétique comme produits intermédiaires, en présence des trois systèmes, indique que la première étape de l'oxydation de l'acétate d'éthyle est son hydrolyse en alcool et en acide. Par ailleurs, la formation de l'acétaldéhyde provient de l'oxydation partielle de l'éthanol et/ ou de l'acide acétique

✓ **Effet du toluène sur la répartition des produits de l'oxydation**

L'oxydation du toluène à des températures ne dépassant pas 250°C , en présence des trois systèmes CeO_2 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ et MnO_x , conduit exclusivement à l'obtention du CO_2 . Aucun autre produit secondaire n'est observé.

III.3. EFFET DE L'AJOUT DE L'EAU SUR L'ACTIVITE DU CATALYSEUR

Le traitement des COV dans des conditions réelles nécessite l'ajout de l'eau au mélange initial de COV, puisque l'air est généralement humide. De plus, l'eau est un produit de combustion se trouvant naturellement dans le mélange en cours de réaction. Il importe alors d'étudier son effet sur la conversion des COV.

Selon les nombreux travaux de la littérature, l'eau semble agir comme inhibiteur de l'oxydation des COV sur divers catalyseurs [66-68]. Mais cette inhibition est plus ou moins prononcée en fonction de la nature du COV.

La figure IV.6 illustre les résultats de l'effet de la présence de l'eau dans le mélange de COV sur les performances du catalyseur $Mn_{0,5}Ce_{0,5}$.

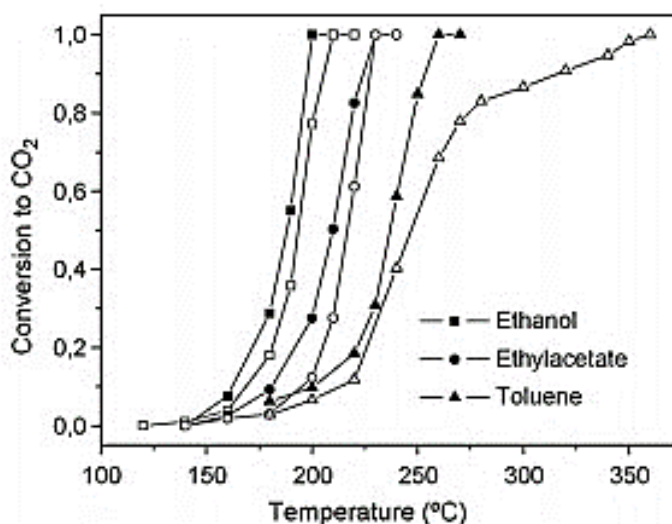


Figure IV.6 : Effet de l'H₂O ajouté dans l'alimentation sur l'oxydation des COV en CO₂ sur le catalyseur $Mn_{0,5}Ce_{0,5}$ en fonction de la température.

L'examen des résultats de la figure IV.6 montre que la présence de l'eau dans le mélange n'a pas le même effet sur les trois COV (Ethanol, acétate d'éthyle et Toluène) testés. En effet, la conversion totale de l'éthanol est très peu affectée par la présence de H₂O contrairement à l'acétate d'éthyle dont la conversion en présence d'eau est légèrement améliorée. En revanche, l'effet inhibiteur de l'eau sur la conversion du toluène est beaucoup plus prononcé. En effet, la conversion totale du toluène en présence d'eau est observée à 250°C alors qu'en son absence elle est obtenue à 350°C (100°C de plus requis pour la même conversion en absence d'eau).

IV. CONCLUSION

De l'ensemble des résultats trouvés précédemment, nous pouvons conclure que :

Parmi les trois systèmes catalytiques testés CeO_2 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ et MnO_x , le catalyseur $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ est le plus actif quel que soit la nature de COV testé. La conversion totale de l'éthanol, de l'acétate d'éthyle et du toluène en CO_2 nécessite une température égale à 200, 220 et 260°C respectivement.

A l'exception du toluène qui s'oxyde exclusivement en CO_2 , l'oxydation totale de l'éthanol et/ou de l'acétaldéhyde est une réaction en série, elle passe par la formation de l'acétaldéhyde et/ou l'acide acétique qui s'oxydent à leurs tours pour former le CO_2 .

L'effet de la présence de l'eau dans le mélange dépend de la nature de COV. Son effet inhibiteur est très peu significatif en présence de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle et plus prononcé en présence du toluène.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire contient des travaux cités dans la littérature concernant les catalyseurs à base de cérium massiques, mixtes et supportés. Notre objectif était de rapporter les protocoles de synthèse des différentes méthodes de préparations de ces solides, leurs propriétés structurales et texturales ainsi que leur application dans l'oxydation des composés organiques volatils COV.

Les parties développées dans ce mémoire ont permis de montrer différentes méthodes de synthèses des systèmes à base de cérium à l'état massique ou supportés. Celles qui sont souvent citées sont la Co-précipitation, la décomposition thermique, la microémulsion, la sol-gel et l'hydrothermale, ces dernières influent sur les propriétés catalytiques de matériaux synthétisés. En effet, le degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, les propriétés structurales et texturales semblent être fortement dépendantes de la méthode de préparation du catalyseur à base de cérium.

L'étude, portant sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs CeO_2 , MnO_2 - CeO_2 et $\text{Ce}_x\text{Mn}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous a permis de mettre en évidence l'influence du manganèse et du support sur les propriétés du système à base de cérium.

- ✓ Les analyses DRX et Raman ont montré que l'oxyde de cérium cristallise dans le système cristallin cubique. Cet oxyde préparé par co-précipitation conduit à l'obtention d'un solide mésoporeux de surface spécifique relativement bonne de l'ordre de $165 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ✓ Dans l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, les phases cristallines observées dans l'échantillon dépendent fortement du rapport molaire $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce})$ et de la température de calcination. Un rapport molaire $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce}) < 0,5$ et une température de calcination inférieur à 500°C peuvent conduire à la formation d'une solution solide CeMnO_x suite à l'incorporation du manganèse dans la structure cubique de l'oxyde de cérium.
- ✓ Dans l'oxyde mixte supporté $\text{Ce}_x\text{Mn}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, le degré de cristallinité de la phase CeO_2 et la taille des particules de cérium diminuent quand le rapport Mn/Ce augmente, ce résultat pourrait être dû aux fortes interactions, favorisées par le support, entre les particules de manganèse et de cérium.

Conclusion générale

- ✓ Le comportement réducteur de la cérine est modifié par ajout du manganèse Mn. L'introduction de ce cation dans la structure de la cérine entraîne la création de défauts et augmente ainsi la mobilité de l'oxygène.

L'étude de l'activité catalytique des systèmes CeO_2 , MnO_x et $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}$ dans l'oxydation des composés organiques volatils (éthanol, acétate d'éthyle et toluène), a mené aux principales conclusions ci-dessous.

- ✓ Parmi les trois systèmes catalytiques testés, le catalyseur $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ est le plus actif quel que soit la nature de COV. La conversion totale de l'éthanol, de l'acétate d'éthyle et du toluène en CO_2 nécessite une température égale à 200, 220 et 260°C respectivement.
- ✓ A l'exception du toluène qui s'oxyde exclusivement en CO_2 , l'oxydation totale de l'éthanol et/ou de l'acétaldéhyde est une réaction en série, elle passe par la formation de l'acétaldéhyde et/ou l'acide acétique qui s'oxydent à leurs tours pour former le CO_2 .
- ✓ L'effet de la présence de l'eau dans le mélange dépend de la nature de COV. Son effet inhibiteur est très peu significatif en présence de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle et plus prononcé en présence du toluène

Ce mémoire nous a permis de montrer l'efficacité des matériaux à base de cérium dopé au Manganèse dans la réaction de dégradation des COV en CO_2 . Les propriétés catalytiques de ces matériaux sont fortement liées à la méthode de préparation.

Références bibliographiques

- [1] Directive du Conseil n° 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- [2] décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche
- [3] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Technique et documentation Lavoisier, Paris (1998)
- [4] Source : AIRFOBEP, 2005
- [5] F.C, Fehsenfeld, J, Calvert, R, Fall, P, Goldan, A, Guenther, C.N, Hewitt, B, Lamb, L, M, Trainer, H.H, Westberg. And P, Zimmerman. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Biogeochemical Cycles* 6 (1992) 389–430
- [6] Source: <http://www.ec.gc.ca>. 16/10/2020
- [7] C, Venkataraman, S.K, Friedlander. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon.2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 563–572
- [8] EUROFORUM Traitement des effluents gazeux Journée du mercredi 23 janvier 2002 Réduire les émanations de COV dans l'atmosphère : Quelles solutions techniques ?
- [9] N. Burgos, M. Paulis, M. Mirari Antxustegi and M. Montes, *Applied catalysis. B*, 38 (2002) 251-258
- [10] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X. E. Verykios, *Applied. Catalysis. B*, 15 (1998) 75-92
- [11] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão and J.L. Figueiredo, *Applied. Catalysis. B*, 57 (2005) 117-123
- [12] I. Mazzarino and A. A. Baresi, *Catalysis. Today*, 17 (1993) 335-347

Références bibliographiques

- [13] S.Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal and F. V. Díez, *Applied. Catalysis. B*, 38 (2002) 139- 149
- [14] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X. E. Verykios, *Applied. Catalysis. B*, 13 (1997) 175-184
- [15] V.D. Sokolovskii, *Catalysis. Rev. Sci. Eng.*, 32 (1990) 1
- [16] A. Schawrtz, L. L. Holbrook and H. Wise, *J. Catalysis.*, 21 (1971) 199
- [17] M. A. Palazzolo and B. A. Tichenor, *Environm. Prog.*, 6 (1987) 172
- [18] S, Deshpande. S, Patil, S.V, Kuchibhatla, & S, Seal. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters* 87(2005) 1–3
- [19] JCPDS File 00.34.0394. (JCPDS)
- [20] V. Shinde, G. Madras. *Applied Catalysis B* 123-124 (2012) 367-378
- [21] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* 100 (22) (1996) 9429-9438
- [22] D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal. Chem.* 118 (1) (1997) 113-128
- [23] J. Kaspar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 29 (2000) 159-267
- [24] J.P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, M. Marczy, E. Quéméné – SAE Technical Paper Séries (1997) 961906
- [25] GA, Deluga, JR Salge, LD, Schmidt, XE, Verykios. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, 303(5660) (2004) 993-997
- [26] JJ, Ketzial, AS, Nesaraj. Synthesis of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a sur-factant on the distribution of particle sizes. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2011 ;12(1) (2011) 74–79
- [27] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, and A. Aboukaïs. Preparation and characterization of CeO₂ under an oxidizing. Thermal analysis, XPS, and EPR study. *Chem of Mat*, 5 (1993) 793–797

Références bibliographiques

- [28] X.-D. Zhou, W. Huebner, and H.U. Anderson. Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO₂. *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3814–3816
- [29] Z. Wu, L. Guo, H. Li, Q. Yang, Q. Li, and H. Zhu. EXAFS study on the local atomic structures around Ce in CeO₂ nanoparticles. *Mat Sci and Eng A*, 286 (2000) 179–1982
- [30] F. Zhang, Q. Jin, and S.-W. Chan. Ceria nanoparticles: size, size distribution and shape. *Journal of applied physics*, 95 (2004) 4319–4326
- [31] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I.P. Herman. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by raman scattering. *Physical Review B*, 64 (2001) 245407
- [32] Y-H. Kim, S. Kim, N. Kim, J. Park, and U. Paik. Crystalline structure of ceria particles controlled by the oxygen partial pressure and sti cmp performances. *Ultramicroscopy*, 108 (2008) 1292–1296
- [33] C. Ho, J.C. Yu, T. Kwong, A.C. Mak, and S. Lai. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO₂ nano- and microstructures. *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 4514–4522
- [34] A. Ahniyaz, Y. Sakamoto, and L. Bergstrom. Tuning the aspect ratio of ceria nanorods and nanodumbbells by a face-specific growth and dissolution process. *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 1798–1800
- [35] D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, X. Zhang, and J. Song. Fabrication of rod-like CeO₂: characterization, optical and electrochemical properties. *Solid State Sciences*, 8 (2006) 1290–1293
- [36] J. Zhang, X. Ju, Z.Y. Wu, T. Liu, T.D. Hu, and Y.N. Xie. Structural charecteristics of cerium oxide nanocrystals prepared by the microemulsion method. *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 4192–4197
- [37] S.C. Kuiry, S.D. Patil, S. Deshpande, and S. Seal. Spontaneous self-assembly of cerium oxide nanoparticles to nanorods through supraaggregate formation. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 109 (2005) 6936–6939

Références bibliographiques

- [38] S. Tsunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, and A. Kasuya. Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites. *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 3654–3656
- [39] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, and H. Mori. Characterization of cerium (IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 2197–2204
- [40] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 423-428
- [41] J. Wang, Q. Liu, and Q. Liu. Ceria- and Cu-doped ceria nanocrystals synthesized by the hydrothermal methods. *Journal of American Ceramic Society*, 8 (2008) 2707–2708
- [42] A.I.Y. Tok, S.W. Du, F.Y.C. Boey, and W.K. Chong. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 466 (2007) 223–229
- [43] D. Michael, P. Mingos, and D.R. Baghust. Application of microwave dielectric effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 20 (1991) 1–47
- [44] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P.A. Ramakrishnan. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, 11(1999) 882–895
- [45] S.A. Galema. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26 (1997) 233–238
- [46] Devadoss Mangalam Durai Manoharadoss Prabaharana, Karuppasamy Sadaiyandib, Manickam Mahendranc, Suresh Sagadevand. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0698> *Materials Research*. 19(2) (2016) 478-482
- [47] Z. Wang G, Shenb, J, Li, H, Liub, Q, Wanga, Y, Chen / *Applied Catalysis B: Environmental* 138–139 (2013) 253–259
- [48] X. Tang, Y, Li, X, Huang, Y, Xu, H, Zhu, J, Wang, W, Shen. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 265–273
- [49] A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysts A: General* 109 (1987)167-179

Références bibliographiques

- [50] A.B. Stiles, « Catalyst supports and supported catalysts » Butter worth publishers, USA (1987)
- [51] J.P. Brunelle, preparati on of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Applied. Chem.* 50(1978) 1211-1229
- [52] M, Wu, X, Wang, Q, Dai, Y, Gu, D,Li, *Catalysis Today* 158 (2010) 336–342
- [53] R. Suresh. *Applied Surface Science* 273 (2013) 457–464. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.062
- [54] Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles
- [55]. Dos Santos ML, Lima RC, Riccardi CS, Tranquilin RL, Bueno PR, Varela JÁ, et al. Preparation and characterization of cerian nanospheres by microwave-hydrothermal method *Materials Letters*, 62(30) (2008)4509-4511. doi: 10.1016/j.matlet.2008.08.011
- [56] Progress in Filtration and Separation <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8> Majid Naderi
- [57] A, Khan. J, Hnif. M. S. Hussain, S, Zhong. W.M, Saleem. Z, Liu. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 865 (2020) 114158. doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114158 1
- [58] M, Thommes, K, Kaneko; A, V, Neimark; J, P. Olivier. F, Rodriguez-Reinoso; J, Rouquerol; K. S. W, Sing. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Applied. Chem.* 87 (9–10) (2015) 1051–1069
- [59] K. Yuan, P. Guo-Wang, T. Hu, L. Shi, R. Zeng, M. Forster, T. Pichler, Y. Chen, U. Scherf, Nanofibrous and graphene-templated conjugated microporous polymer materials for flexible chemosensors and supercapacitors, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7403–7411
- [60] L.M. Anovitz, D.R. Cole, Characterization and analysis of porosity and pore structures, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 80 (2015) 61–164
- [61] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, *Appl. Catal. B : Environ.* 3 (1994) 173
- [62] Y. Sekine, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5543–5547.

Références bibliographiques

- [63] S.T. Hussain, A. Sayari, F. Larachi, *Appl. Catal. B : Environ.* 34 (2001) 1-2
- [64] D. Delimaris, T. Ioannides / *Applied Catalysis B : Environmental* 84 (2008) 303–312
- [65] K.T. Chuang, B. Zhou, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 1680-1686
- [66] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, *Appl. Catal. Gen.*, 81 (1992) 239-255
- [67] W.L. Holstein, C.J. Machiels, *J. Catal.*, 162 (1996) 118-124
- [68] L. Van De Beld, M.P.G. Bijl, A. Reinders, B. Van Der Werf, K.R. Westerterp, *Chem.React. Eng. Sci. Technol. Thirteen. Int. Symp. Chem. React. Eng.*, 49 (1994) 4361-4373

RESUME

Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une source majeure de polluants atmosphérique. Le remède à cette pollution est une préoccupation mondiale. Il nécessite des méthodes efficaces et économiques pour réduire ces polluants. Fonctionnant à basse température et à faible coût, l'oxydation catalytique s'est avérée être une technologie efficace pour décomposer les COV en dioxyde de carbone et en eau.

Un grand nombre de catalyseurs ont été considérés dans cette réaction. Actuellement, un grand intérêt est porté aux métaux pour leur faible coût et leurs activités et sélectivités élevées. Cependant, les oxydes de ces métaux présentent certains inconvénients liés à la réductibilité et à la dispersion de la phase active et conduisent à la diminution de l'activité et de la stabilité des systèmes catalytiques. Le cérium est suggéré comme un métal très efficace pour catalyser l'oxydation des polluants organiques à raison de sa très grande capacité de stockage de l'oxygène et sa bonne propriété redox. L'ajout de métaux de transition au cérium améliore et accroît généralement son activité. Dans cette optique, l'objectif principal de notre étude théorique est de déterminer les conditions optimales pour obtenir des échantillons à base de cérium actifs et sélectifs dans la réaction d'oxydation des COV. Plusieurs paramètres ont été examinés, à savoir : la formulation catalytique du système, les différentes méthodes de synthèse utilisées et leurs influences sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs à base de cérium modifiés, la nature des COV et enfin l'influence de la présence de l'eau dans le mélange réactionnel.

Mots clés : Composés organiques volatils, catalyseurs à base de cérium modifiés, réaction d'oxydation des COV.

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs), released by various industrial processes and automotive exhausts, are one of the main air pollution contributors which is a global concern requiring efficient and economic methods to reduce such pollutants. Operating at low temperatures and at low cost, catalytic oxidation has proven to be an effective technology to decompose VOCs, mainly for low concentrations, providing harmless carbon dioxide and water as final products. Several materials based transition metals are used as catalysts for this reaction. However, the oxides of said metals present disadvantages related to the reducibility, distribution and dispersion of the active phase and lead to a reduction in the stability and activity of the catalyst. The cerium having a large capacity for storing oxygen is suggested as a successful metal to catalyze the total elimination of VOCs. The addition of transition metals to the cerium generally improves and enhances his activity. In this sense, the principal objective of our theoretical study is to determine the optimal conditions to obtain samples adapted to catalytic applications. Several parameters are examined such as: the catalytic formulation of the system, the various synthetic methods used and their influences on the structural and textural properties of the modified cerium-based catalysts, the nature of VOCs and the influence of the presence of water in the reactional mixture.

Références bibliographiques

Key words: Volatile organic compounds, modified cerium-based catalysts, catalytic applications of COVs

RESUME

Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les Composés Organiques Volatils (COV) constituent une source majeure de polluants atmosphériques. Le remède à cette pollution est une préoccupation mondiale. Il nécessite des méthodes efficaces et économiques pour réduire ces polluants. Fonctionnant à basse température et à faible coût, l'oxydation catalytique s'est avérée être une technologie efficace pour décomposer les COV en dioxyde de carbone et en eau.

Un grand nombre de catalyseurs ont été considérés dans cette réaction. Actuellement, un grand intérêt est porté aux métaux pour leur faible coût et leurs activités et sélectivités élevées. Cependant, les oxydes de ces métaux présentent certains inconvénients liés à la réductibilité et à la dispersion de la phase active et conduisent à la diminution de l'activité et de la stabilité des systèmes catalytiques. Le cérium est suggéré comme un métal très efficace pour catalyser l'oxydation des polluants organiques à raison de sa très grande capacité de stockage de l'oxygène et sa bonne propriété redox. L'ajout de métaux de transition au cérium améliore et accroît généralement son activité. Dans cette optique, l'objectif principal de notre étude théorique est de déterminer les conditions optimales pour obtenir des échantillons à base de cérium actifs et sélectifs dans la réaction d'oxydation des COV. Plusieurs paramètres ont été examinés, à savoir : la formulation catalytique du système, les différentes méthodes de synthèse utilisées et leurs influences sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs à base de cérium modifiés, la nature des COV et enfin l'influence de la présence de l'eau dans le mélange réactionnel.

Mots clés : Composés organiques volatils, catalyseurs à base de cérium modifiés, réaction d'oxydation des COV.

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs), released by various industrial processes and automotive exhausts, are one of the main air pollution contributors which is a global concern requiring efficient and economic methods to reduce such pollutants. Operating at low temperatures and at low cost, catalytic oxidation has proven to be an effective technology to decompose VOCs, mainly for low concentrations, providing harmless carbon dioxide and water as final products. Several materials based transition metals are used as catalysts for this reaction. However, the oxides of said metals present disadvantages related to the reducibility, distribution and dispersion of the active phase and lead to a reduction in the stability and activity of the catalyst. The cerium having a large capacity for storing oxygen is suggested as a successful metal to catalyze the total elimination of VOCs. The addition of transition metals to the cerium generally improves and enhances his activity. In this sense, the principal objective of our theoretical study is to determine the optimal conditions to obtain samples adapted to catalytic applications. Several parameters are examined such as: the catalytic formulation of the system, the various synthetic methods used and their influences on the structural and textural properties of the modified cerium-based catalysts, the nature of VOCs and the influence of the presence of water in the reactional mixture.

Key words: Volatile organic compounds, modified cerium-based catalysts, catalytic applications of COVs