

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par : M^{lle} EL-FIAD Amal

Thème

Préparation et caractérisation des catalyseurs de type spinelle à base de fer « CuFe₂O₄ » et leur réactivité dans la combustion de l'éthanol.

Soutenu publiquement le: 27 /06 / 2012, devant le jury composé de:

- *M^{me} A. BARAMA* *Professeur* *à l'U.S.T.H.B Présidente*
- *M^{me} L. MEDDOUR-BOUKHOBZA* *M. de Conférences/A à l'U.S.T.H.B Directeur de thèse*
- *M^{me} N. TIGRINE* *M. de Conférences/A à l'U.S.T.H.B Examinatrice*
- *M^{me} S. BENNOUR* *M. de Conférences/A à l'U.S.T.H.B Examinatrice*
- *M^r A. KHELIFI* *M. de Conférences/A à l'U.S.T.H.B Examineur*

Remerciements

À mes parents

À mes frères et mes sœurs

avec toute ma reconnaissance

....Avant tous je remercie DIEU qui ma donné le courage, la volonté et la patience de mener à bien ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO), à la faculté de chimie de l'USTHB, sous la direction de madame Laâldja Meddour-Boukhobza.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame L. Meddour-Boukhobza d'avoir accepté la direction de mon mémoire et pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions, et surtout ses qualités humaines qui m'ont permises de mener à bien ce mémoire.

Je remercie Madame A. Barama, Professeur à l'USTHB et directrice du laboratoire LMCCCO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour ses conseils scientifiques, ses qualités humaines et pour l'honneur qu'elle me fait en président le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent à Madame N. Tigrine, Madame S. Bennour et Monsieur A. Khelifi, membres de Jury, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame Yasmina Bellal et M^{lle} Amel Benadda pour leur aide que j'apprécie beaucoup.

Je remercie tout particulièrement Monsieur A. Djadoun, Professeur à l'USTHB pour sa précieuse aide concernant l'analyse DRX.

Un merci très chaleureux à ceux qui, dans le laboratoire, ont contribué par leurs précieux conseils dans la réussite de ce travail : l'ensemble des chercheuses : Djamilia, Hassiba, Samira, Hafida, Zina.

Un remerciement très spécial à Mr R. Lani, M^{elle} Hadjab Insaf et Oussaïde Fariza pour leurs soutiens moraux et pour les excellents moments qu'on a passé ensemble, que je retiendrai toujours avec beaucoup de bonheur.

Enfin, un très grand merci à toute ma famille et mes amies : Yasmina, Rosa, Samira, Lila, Mofida, Iman, Fatma, Dalila, Lynda, Hakima, Amel.

Sommaire

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

Chapitre I

Analyses bibliographiques

Introduction	3
---------------------------	----------

I-1 Rappels sur la pollution de l'air ambiant	3
------------------------------------------------------------	----------

I-1.1 Différents polluants	3
----------------------------------	---

I-2 Les composés organiques volatils COV	5
-------------------------------------------------------	----------

I-2.1 Définitions des COV	5
---------------------------------	---

I-2.2 Sources et émissions	6
----------------------------------	---

I-2.3 Usage des COV	6
---------------------------	---

I-2.4 La toxicité des COV	7
---------------------------------	---

I-3 Les traitements des COV.....	8
-----------------------------------------	----------

I-3.1 Oxydation thermique	8
---------------------------------	---

I-3.2 Oxydation catalytique	8
-----------------------------------	---

I-4 La combustion	10
--------------------------------	-----------

I-4.1 Généralité sur la combustion.....	10
-----------------------------------------	----

I-4.2 La combustion catalytique	10
---------------------------------------	----

I-4.3 Les catalyseurs utilisés dans la combustion catalytique	11
---------------------------------------------------------------------	----

I-5 La combustion de l'éthanol.....	12
--------------------------------------------	-----------

I-5.1 Présentations d'éthanol	12
-------------------------------------	----

I-5.2 Production et utilisation de l'éthanol	13
I-5.2.1 La production de l'éthanol	13
I-5.2.2 Utilisation de l'éthanol	14
I-5.3 La combustion d'éthanol	14
I-5.4 Les systèmes catalytiques utilisés dans la combustion d'éthanol	16
I-5.4.1 Catalyseurs à base de métaux nobles supportés	16
I-5.4.2 Catalyseurs à base de métaux de transition supportés	17
I-5.4.3 Catalyseurs à base de métaux de transition	18
I-5.4.4 Catalyseurs de type pérovskite	19
I-6 Le catalyseur spinelle CuFe_2O_4	20
I-6.1 le spinelle CuFe_2O_4 et la combustion de l'éthanol	20
I-6.2 Les paramètres influençant la structure et la texture de CuFe_2O_4	21
I-6.2.1 Température de calcination.....	21
I-6.2.2 Méthodes de préparation	22
I-6.2.3 Le rapport molaire, le support et le dopage	23
I-6.3 La réactivité du catalyseur CuFe_2O_4	24
I-6.3.1 La structure spinelle	24
Références Bibliographiques	27

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Introduction	40
II-1 Les différentes méthodes de préparation	34
II.1.1 Méthodes de chimie douce.....	34
II-1.1.1 Méthode de coprécipitation.....	34
II-1.1.2 Méthode sol-gel.....	35
II-1.1.3 Méthode d'imprégnation.....	37
II-1.2 Méthode hydrothermale	37
II-1.3 La méthode céramique.....	38
II-2 préparation des catalyseurs	38
II-2.1 Protocole expérimental	39
II-2.1 Préparation de CuFe_2O_4 par la méthode de sol- gel	39
II-2.2 Préparation de CuFe_2O_4 et de $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode de coprécipitation....	
.....	39
II-3 Caractérisations des catalyseurs	42
II-3.1 Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX).....	42
II-3.1.1 La DRX des catalyseurs CuFe_2O_4	42
II-3.1.2 La DRX des catalyseurs $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	45
II-3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) des catalyseurs	47
II-3.3 Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	51
.....	

II-3.4 Mesure de La surface spécifique par la méthode BET	52
Conclusion	56
Références Bibliographiques	57

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Introduction	60
III-1 Conditions opératoires et méthodes de calcul	60
III-1.1 Conditions opératoires	60
III-1.2 Méthodes de calcul	61
III-2 Résultats et discussion	61
III-2.1 Influence de la température de réaction	62
III-2.2 Influence de la température de calcination et de la méthode de préparation.....	64
III-2.3 Influence de dopage et de tenure en magnésium	66
III-2.4 La stabilité de catalyseur en fonction de temps	68
Conclusion	69
Références Bibliographiques	70
Conclusion générale.....	71

Annexe

Introduction.....	74
A.1 Méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés.....	74
A.2 Techniques de caractérisation utilisées.....	75
A.2-1 Diffraction des rayons X (DRX).....	75
A.2-1-1 Principe d'analyse.....	75
A.2-1-2 Condition d'analyse.....	75
A.2-2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	76
A.2-2-1 Appareillage et mode opératoire.....	76
A.2-3 Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF).....	77
A.2-3-1 Principe d'analyse.....	77
A.2-3-2 Appareillage et mode opératoire.....	78
A.2-4 Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET.....	78
A.2-4-1 Appareillage et conditions opératoires.....	80
A.3 Test catalytique.....	80
A.3-1 Description du montage du test catalytique.....	80
Références Bibliographiques.....	82

Introduction

générale

Introduction générale

La pollution atmosphérique est un problème connu de tout les temps, il s'est développé de manière très importante depuis la première révolution industrielle. La composition de cette pollution est fortement influencée par les activités humaines qui émettent de nombreux polluants.

Ces derniers, dont la liste est longue, peuvent avoir des effets sur la santé, le climat et l'environnement. Certains de ces polluants restent difficiles à identifier et surtout à quantifier compte tenu de la complexité des matrices des échelles de temps et d'espace qui sont très variables dans le domaine de la pollution atmosphérique.

Parmi les différentes émissions contribuant à la dégradation de notre environnement, les composés organiques volatils (COV) constituent une source majeure de la pollution directe (toxicité, odeur) ou indirecte (réchauffement de l'air). Parmi les COV, on peut citer les composés aromatiques (toluène, xylènes), les cétoniques (acétone, méthyl-éthyl-cétone), les alcools (méthanol, éthanol, propanol), les acétates (acétate d'éthyle) et les dérivés chlorés (chlorure de méthylène, per-chloro-éthylène).

Les défis qui s'imposent sont : le développement des procédés propres et économiques pour la dégradation des COV et l'investissement des industries orienté vers des systèmes répondant aux critères de la chimie verte. L'emploi de méthodes curatives reste indispensable. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de récupération et les méthodes de destruction.

Parmi ces dernières, l'oxydation totale catalytique (la combustion catalytique) s'impose pour la destruction des COV. Cette technique est la plus utilisable comparée à la combustion thermique, pour sa haute efficacité sous basses températures de fonctionnement.

L'objectif du présent travail est de préparer, caractériser et tester le catalyseur spinelle à base de fer (CuFe_2O_4) dopé par le magnésium et non dopé, dans la combustion catalytique de l'éthanol.

Ce travail comporte trois chapitres :

Introduction générale

- Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique qui présente les données de la littérature relatives à la pollution, les différents polluants et les COV (source, émission, usage, utilisation.....). Il donne aussi quelques techniques sur la destruction (traitement) des COV, et quelques aspects sur les systèmes catalytiques utilisés dans la combustion de l'éthanol.

- Le deuxième chapitre détaille l'étude des catalyseurs : préparation, caractérisation des catalyseurs CuFe_2O_4 et de catalyseurs $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

- Le troisième chapitre comporte les résultats de la réactivité de nos solides dans la combustion de l'éthanol.

L'ensemble des résultats sera brièvement rappelé et discuté dans une conclusion finale.

Chapitre I

Analyse

Bibliographique

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu sur la pollution en général et sur la pollution par les COV (source, émission, utilisation, toxicologie.....) en particulier. Nous allons présenter quelques procédés de dégradation des COV, tel que l'oxydation catalytique des composés organiques volatils.

Dans ce qui suit, nous présenterons :

- Les principaux procédés trouvés dans la littérature concernant la combustion catalytique de l'éthanol.
- Les systèmes catalytiques utilisés dans la combustion de l'éthanol et en particulier le catalyseur spinelle à base de fer et la structure de ces matériaux catalytiques.

I-1 Rappels sur la pollution de l'air ambiant

Les polluants atmosphériques sont constitués de toutes les substances naturelles ou artificielles susceptibles d'être aéroportées: il s'agira de gaz, de particules solides, de gouttelettes liquides ou de différents mélanges de ces formes [1]. En pratique, il peut s'agir aussi de l'introduction de substances nouvelles ou, cas le plus fréquent, du rejet de composés déjà présents à l'état naturel mais dont nous modifions par nos activités les concentrations dans le milieu aérien [2].

Des conventions mondiales concernant les polluants destructeurs de couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant ont été signés. (Cas de la loi du 30 décembre 1996).

I-1.1 Différents polluants:

On considère habituellement comme polluant toute substance ajoutée au milieu en concentration suffisante pour produire un effet nuisible mesurable sur l'homme, les animaux, la végétation ou les matériaux de construction. Il existe des polluants primaires (SO₂, CO, Pb) et des polluants secondaires issus de polluants primaires sous l'action de réactions chimiques complexes.

Les principaux polluants présents dans l'air ambiant sont présentés ci dessous :

- Les oxydes d'azote, de carbone et de soufre.

- Les composés organiques volatils COV qui regroupent une multitude de composés pouvant être d'origine naturelle ou humaine.
- L'ozone O₃, polluant secondaire dont sa formation dépend essentiellement des réactions entre les NO_x et les COV, il est considéré comme un traceur de pollution photochimique.
- Les polluants organiques persistants POP par exemple : l'aldrine, chlordane, dieldrine.....
- La fumée de tabac, les moisissures (champignons microscopiques), les allergènes (poussières, animaux domestiques, insectes) [1].

Le tableau I-1 donne les principales familles de COV qui reviennent le plus souvent dans la littérature :

Familles de composés	Exemples
Aliphatiques	Heptane, hexane, pentane...
Hydrocarbure aromatiques	Benzène, toluène, éthyle benzène, xylène appeler aussi les familles de BTEX.
Hydrocarbure aromatiques polycycliques (HAP)	Benzo(a)pyréne
Alcools	Ethanol, méthanol, butanol, IAP : alcool isopropanol.
Cétones	Acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone.
Esters	Acétate d'éthyle, de butyle, l'isopropyle...
Chlorés	Perchloroéthylène, trichloroéthylène, dichlorométhane.
Composés azotés	Amines, nitriles.
Composés soufrés	Mercaptans, diméthylsulfure.
Ethérés	1-4 dioxane.
Aldéhyde	Formaldéhyde

Tableau I-1 : Familles de COV

I-2 Les composés organiques volatils COV

I-2.1 Définitions des COV :

Les composés organiques volatils (COV) sont tout composé, à l'exception du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène. Ce dernier pouvant être substitué partiellement ou totalement par des atomes de chlore, de fluor, d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore (à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates)[3]. Ils se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression (293.15K et 10^5 Pa) [4], ayant une pression de vapeur saturante de 10 Pa ou plus à une température de 293.15K. A titre comparatif, la pression de vapeur saturante de l'eau à 293.15K est de 2337Pa.

Cas particulier du méthane : Une ambiguïté persiste sur le méthane. Est-il le composé organique volatil le plus simple ou non ? Il est principalement rejeté par des sources naturelles ou semi-naturelles. Il n'est pas toxique et il est pratiquement inerte d'un point de vue photochimique. Il a une durée de vie d'environ 10 ans. Sa répartition est homogène dans l'atmosphère : il n'y a pas de disparité entre les deux hémisphères. Actuellement du fait de sa concentration dans l'atmosphère, de ses effets de serre différents des autres COV et de sa forte contribution dans l'effet de serre, le méthane est comptabilisé séparément des COV. On parle alors de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques.

I-2.2 Sources et émissions :

Les sources de COV, du fait de leur grande variété sont très nombreuses. Il existe différents types de COV : les composés d'origines anthropique, biogénique, ou mixte, et les composés pouvant résulter d'une activité photochimique.

Les émissions de COV sont estimées à environ 1 milliard de tonnes par an dans le monde. Les émissions d'origine naturelle représentent environ 90% des émissions totales. Elles proviennent majoritairement de la fermentation de gaz naturel, des fuites et de la végétation. Le reste des émissions est d'origine anthropique et provient généralement des industries, des solvants et des transports.

Les COV proviennent essentiellement :

- **Des transports** : une des principales sources de pollution est due aux émissions par les véhicules légers et les poids lourds (30% environ). Les COV émis proviennent des gaz d'échappement et de l'évaporation du carburant.
- **Du secteur résidentiel et tertiaire** : l'utilisation domestique et artisanale de solvants, de peintures, dégraissants, désinfectants, ... conduit à l'émission massive de COV. Parmi ces composés, on retrouve des composés carbonylés et des composés chlorés, excellents solvants pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles.
- **Des procédés industriels** : les composés chlorés, notamment le di-chloro-méthane, servent de solvant d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Les composés carbonylés sont également utilisés dans l'industrie des plastiques, des peintures, et aussi au sein des usines d'incinération.
- **Du secteur de l'agriculture et des forêts** : Ce secteur essentiellement composé de sources biogéniques, comprend de nombreux composés organiques volatils : les terpènes, émis principalement par la végétation ; l'isoprène qui provient des arbres à feuilles caduques et de certaines plantes. les aldéhydes émis par les plantes, les insectes, les excréments animaux, la combustion de la biomasse; et les alcanes [1].

I-2.3 Usage des COV :

A cause de leur variétés les COV sont sollicités dans plusieurs applications industrielles (plus de 50 composés couramment utilisés) en tant que solvant, dissolvant, conservateur, dégraissant, agent de nettoyage,...etc. Le Tableau I-3 fournit quelques informations sur les types de COV et leur utilisation [3].

Secteurs d'activité	Familles des COV
Traitement de surface : (aéronautique, automobile, mobilier) <ul style="list-style-type: none"> Dégraissage Peinture 	Solvant chlorés Aliphatiques/aromatiques/alcools
Imprimerie de labeur : <ul style="list-style-type: none"> Impression 	Toluène
Impression sur emballages tous supports : <ul style="list-style-type: none"> Impression 	Esters/cétones/alcools
Chimie /pharmacie /pétrochimie : <ul style="list-style-type: none"> extraction séchage stockage des produits 	Chlorés (dichloro-méthane) Cétones/alcools Divers
Fabrication peintures /encres /colles : <ul style="list-style-type: none"> extraction malaxage 	Aromatiques/esters
Industrie du Caoutchouc /joints /pneumatiques : <ul style="list-style-type: none"> extraction des malaxeurs collage /vulcanisation 	Chlorés (trichloro-éthylène) Aliphatiques
Textiles <ul style="list-style-type: none"> nettoyage à sec enduction, impression 	Chlorés (perchloro-éthylène) Aliphatiques/aromatique/plastifiants Aromatiques/cétones/alcools
Agroalimentaire : <ul style="list-style-type: none"> séchage malaxage de produit extraction 	Chlorés (dichlorométhane) Alcools Amines

Tableau I-3 : Principaux secteurs d'utilisation des COV

I-2.4 La toxicité des COV :

Le contact des COV par la voie respiratoire crée plusieurs problèmes sur le plan de santé (toxicité aiguë dû à des concentrations élevées et toxicité chronique due à de faibles concentrations mais à des expositions répétées et/ou de longue durée, voir tableau I-4)

Aussi, certains composés organiques tels que les aromatiques, les oléfines provoquent des irritations des yeux. Les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Certains COV

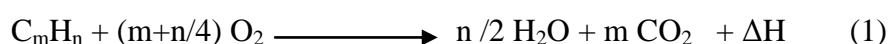
sont cancérigènes pour l'homme de façon avérée (par exemple le benzène), probable (1,3-butadiène) ou potentielle (styrène) .

Toxicité aiguë	Toxicité chronique
narcose, irritations, neuropathies, hépatotoxicité, toxicité cardiaque, hématologique et rénale	Anémie, eczémas, allergies, effets hématologiques, cancers

Tableau I-4 : toxicité des COV

I-3 Les traitements des COV

Tous les COV peuvent être transformés par oxydation totale en composés inorganiques, les produits d'oxydation dépendent du COV à détruire. D'après l'équation générale d'oxydation des COV (l'équation 1), les composés formés sont soit uniquement du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O), soit un mélange de CO₂, de H₂O et d'autres produits d'oxydation (Chloré HCl, l'oxyde de soufre SO₂ et l'oxyde d'azote NO₂....) [3].



I-3.1 Oxydation thermique :

L'oxydation thermique est également appelée «incinération thermique». Elle représente 80% des installations de traitement actuellement en fonctionnement.

Le coût des systèmes d'oxydation thermique dépend fortement de dépenses énergétiques. Ce qui nécessite des dispositifs de récupération de chaleur. Selon le mode de récupération les incinérateurs sont régénératifs ou récupératifs.

✓ Les incinérateurs récupératifs

L'effluent à traiter est préchauffé à l'entrée du brûleur et traverse un échangeur. Une seconde récupération de chaleur sur les fumées à la sortie de la chambre de combustion est généralement possible. Les COV subissent une température d'oxydation aux alentours de 750°C, bien connus pour leurs caractères endothermiques. Cette technique s'applique plus particulièrement aux débits d'effluent inférieurs à 30 000 Nm³/h, pour des concentrations plutôt élevées, de l'ordre de 5 à 12 g/Nm³ et l'auto-thermie est assurée pour une teneur supérieure à 8 g/Nm³. Dans cette configuration, les gaz entrants sont préchauffés, au sein d'un

échangeur primaire, par les gaz sortants. Le rendement de récupération d'énergie est de l'ordre de 60% à 70 % [3].

✓ **Les incinérateurs régénératifs**

L'oxydation thermique régénérative est l'un des procédés les plus flexibles et économiques. Ces systèmes sont conçus pour le traitement d'une large gamme de débit d'effluent entre 1000 et 300 000 Nm³/h, avec des concentrations plus faibles que celles du procédé récupératif de l'ordre de 1 à 8 g/Nm³. L'efficacité de récupération de la chaleur peut atteindre 98%, grâce à la mise en œuvre de lits qui jouent le rôle de réacteurs et d'accumulateurs de chaleur. Cette valorisation permet au système d'atteindre facilement l'auto-thermie à des concentrations en COV de 2 à 3 g/Nm³, d'où le caractère économique du procédé [3].

I-3.2 Oxydation catalytique :

L'oxydation catalytique est peu différente de l'oxydation thermique, l'existence d'un catalyseur dans la chambre de combustion abaisse l'énergie d'activation de la réaction, ce qui revient à diminuer la température de combustion à un intervalle de 200 à 500 C° (la température est plus élevée pour les COV halogénés).

Généralement, les catalyseurs solides utilisés sont constitués d'un support inorganique résistant aux hautes températures comme l'alumine et d'une matière active à base de métaux nobles (Pt, Pd...) ou d'oxyde métallique à base de Cr, Fe, Mo, W, Mn. L'activité de ce type de catalyseur, diminue au cours du temps et entraîne la baisse des performances du système. Les facteurs à l'origine de cette diminution sont : l'empoisonnement par les métaux lourdes, le colmatage, les effets thermique et l'érosion... [3].

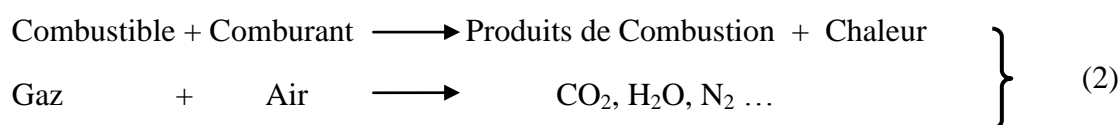
Bien qu'en général l'oxydation thermique catalytique produise moins de NO_x que l'oxydation thermique non catalytique (les azotes proviennent de l'air de combustion et leur concentration est fonction de la température d'oxydation), il faut surveiller la libération d'azote chimiquement lié aux produits à oxyder. Une réduction des coûts est essentiellement possible par le bon choix du catalyseur et le développement de catalyseurs moins sensibles à l'empoisonnement et travaillant à plus basse température.

I-4 La combustion

I-4.1 Généralité sur la combustion :

La combustion est un phénomène complexe qui implique la transformation des différents composants en éléments simples, au niveau de cette réaction les molécules complexes sont décomposées en molécules plus petites et plus stables via un réarrangement des liaisons entre les atomes.

D'autre part la combustion est une réaction chimique d'oxydo-réduction, exothermique à température élevée entre un combustible (réducteur) et un comburant (oxydant).



En générale le comburant utilisable est l'air atmosphérique et les combustibles sont pratiquement tous les composés contenant l'élément carbone (C) ou hydrogène (H) :

- Les hydrocarbures :
 - Gaz : méthane, propane, butane,...
 - Liquide : pétrole, huiles, alcools (éthanol), éthers.
 - Solide : paraffines

I-4.2 La combustion catalytique :

Comme pour toutes réactions chimiques, un catalyseur facilite la combustion et comme cette dernière possède souvent une énergie d'activation élevée, l'usage d'un catalyseur permet de travailler à une température moins élevée.

Le principe de la combustion catalytique est très largement utilisé pour éliminer les traces de COV contenus dans des effluents industriels gazeux ou une atmosphère contaminée [5].

Deux défis principaux surgissent dans ce contexte: la formulation de catalyseurs adéquats et le développement de processus qui augmente les économies d'énergie. Les efforts de la recherche sont orientés vers le développement de nouvelles matières catalytiques avec un

faible coût de la fabrication et possédants une haute activité à températures modérées [6, 7,8]. Dans ces conditions, le catalyseur doit être le plus actif possible à la température la plus basse possible sans toutefois répondre aux contraintes de résistance aux températures élevées rencontrées dans les applications "hautes températures". En revanche, il doit pouvoir résister à la présence éventuelle de composés soufrés (H_2S , SO_2) connus pour empoisonner les catalyseurs d'oxydation, et ainsi éviter des opérations de régénération, complexes et coûteuses, nécessaires pour restaurer l'activité catalytique [9].

La combustion catalytique est plus utilisable comparée à la combustion thermique pour ses performances sous basse température de fonctionnement, d'un autre côté, aussi elle possède des avantages environnementaux et économiques considérables [10].

I-4.3 Les catalyseurs utilisés dans la combustion catalytique :

Les catalyseurs les plus performants en combustion catalytique sont les métaux nobles (Pt, Rh, Pd). Ils sont déposés sous forme de particules métalliques sur un support (alumine, zircone par exemple). Celui-ci doit être de grande surface pour mieux disperser le métal et être stable à haute température. Il a aussi pour rôle de limiter les dégradations thermiques (frittage du métal). Des oxydes de métaux de transition comme ceux du chrome, cobalt, cuivre, manganèse, fer,... sont d'autres candidats possibles car moins onéreux, mais, malheureusement, ils sont beaucoup moins actifs et leur stabilité aux hautes températures est réduite.

Une nouvelle classe de catalyseurs moins chers que les métaux nobles et plus stables que les oxydes métalliques est apparue ces dernières années comme des candidats prometteurs pour la combustion catalytique: les oxydes métalliques mixtes (pérovskites, hexa aluminates). Les oxydes de structure pérovskite ont pour formule générale ABO_3 , dans laquelle A représente un cation plus gros que B. Les structures du type $LaMO_3$ ($M=Fe, Co, Mn, Ni$) sont des catalyseurs actifs en combustion catalytique du méthane et d'autres hydrocarbures [9].

I-5 La combustion de l'éthanol

I -5.1 Présentation d'éthanol :

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool primaire, possédant la structure semi-développée suivante : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

En chimie, l'éthanol est usuellement désigné par l'abréviation EtOH. C'est un liquide incolore, miscible à l'eau en toutes proportions, mais l'eau en faible proportion forme un azéotrope avec l'éthanol et au-delà de 96 % de pureté en EtOH, il devient très difficile de les séparer [11], le tableau I-5 désigne quelques propriétés physiques de l'éthanol.

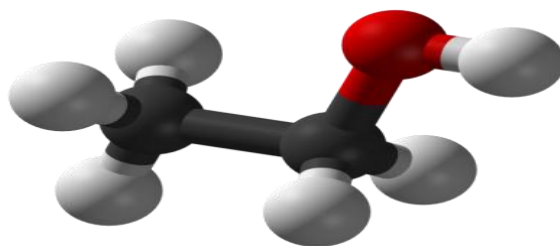


Figure I-5 : Molécule d'éthanol en 3D.

Propriétés physiques	
T° fusion	-117 °C
T° ébullition	79 °C
Solubilité	dans l'eau : miscible, Complète dans les solvants polaires et apolaires (acétone, éther diéthylique)

Tableau I-5 quelques propriétés physiques de l'éthanol [11].

I-5.2 Production et utilisation de l'éthanol :

En 2009, les productions Brésilienne et Américaine d'éthanol sont respectivement 27.5 et 40.1 billion de litres . Un grand pourcentage de l'éthanol produit (73%) est utilisé comme carburant, (17%) dans la boisson et (10%) dans l'industrie [12].

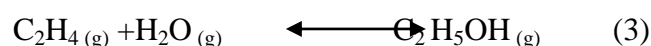
I-5.2.1 La production d'éthanol :

A partir d'éthylène :

80% d'éthanol dans le monde sont produits à partir de dérivés d'éthylène d'origine pétrolière [13]. Dans ce cas, l'éthanol est synthétisé par hydratation directe et indirecte de l'éthylène.

➤ Par hydratation catalytique directe de l'éthylène

La synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène repose sur la réaction suivante :



La variation d'enthalpie liée à cette réaction est $\Delta H_R = -43,4 \text{ KJ mol}^{-1}$. Pour obtenir un rendement à l'équilibre satisfaisant (usuellement compris entre 7 % et 22 %), cette réaction nécessite d'être catalysée.

La majorité des catalyseurs décrits dans la littérature technique présentent un caractère acide, on citera notamment l'acide phosphorique et l'acide silico-tungstique. Ces catalyseurs imprègnent généralement un support poreux.

Le produit final de l'hydratation de l'éthylène est un mélange contenant entre 10 % et 25 % d'éthanol en poids. Des distillations successives seront donc nécessaires pour obtenir un mélange plus concentré. En fin, les conditions optimales pour la réalisation de cette réaction d'hydratation dépendent grandement du catalyseur utilisé, des caractéristiques du réacteur et des qualités du produit de départ.

➤ Par hydratation indirecte de l'éthylène

La production d'éthanol par hydratation indirecte de l'éthylène fait intervenir un mécanisme réactionnel plus complexe avec deux grandes étapes : un ensemble de réactions

d'estérification puis d'hydrolyse. Ce procédé consomme de grandes quantités d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité.

À partir de la biomasse :

La plupart des productions marchandes d'éthanol sont à base de sucre de canne ou de betterave à sucre, de l'amidon et de biomasse cellulosique habituellement exigeant des prétraitements chers. Les avancées technologiques, incluant des productions efficaces et des procédés avec de la canne à sucre, sont responsables de la disponibilité et du bas prix de l'éthanol.

I-5.2.2 Utilisation de l'éthanol :

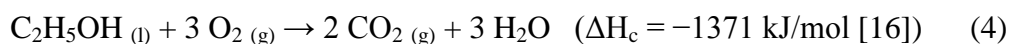
- Il est utilisé comme une source d'énergie renouvelable autant que par les industries cosmétiques, pharmaceutiques et aussi pour la production de boissons alcoolisées.

- L'éthanol est utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique et comme solvant. C'est aussi un désinfectant. Il a été utilisé pour la conservation de la viande.

- L'éthanol est le combustible bio liquide le plus largement utilisé. La substitution de l'éthanol à la place de l'essence dans les véhicules de tourisme et les véhicules légers au Brésil est l'un des plus grands programmes biomasse contre énergie qui existe aujourd'hui. Les moteurs qui fonctionnent uniquement à l'essence ne sont plus disponibles dans le pays, ils ont été remplacés par des moteurs au bioéthanol et par des moteurs diesel qui brûlent un mélange de 78% de gasoil et 22% d'éthanol. D'autre part, la combustion de l'éthanol n'ajoute pas virtuellement de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, car l'éthanol dérivé de canne à sucre est une source renouvelable (la canne est replantée au même taux qu'elle est récoltée), et donc aide à réduire la menace de réchauffement de la planète [14].

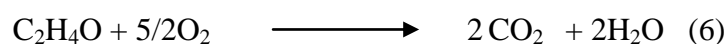
I-5.3 La combustion de l'éthanol :

La réaction de combustion d'éthanol donne le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. L'oxydation directe de l'éthanol a été obtenue pour certains catalyseurs [15].



D'après Parida et Kanungo [17] et Lahousse et al. [18] la formation d'eau pendant la réaction d'oxydation est un problème, parce que H₂O peut réagir réciproquement avec les sites actifs, et la performance catalytique diminue avec le temps de la réaction.

Pendant la combustion de l'éthanol, l'acétaldéhyde peut se former par oxydation partielle de l'éthanol, sachant que l'éthanol produit en premier l'acétaldéhyde et cet intermédiaire est oxydé finalement aux CO₂ et H₂O [19,20]. La formation de l'acétaldéhyde a été rapportée dans plusieurs études avec différents types de catalyseurs [15, 21]. Dans toutes les expériences, le dioxyde de carbone, l'eau et l'acétaldéhyde sont des produits de réaction.



Différents auteurs ont montré que la cétone et l'acétate sont des intermédiaires réactionnelles, ils peuvent aussi réagir [22]. La réaction testée par Miguel A. Peluso et al [22] commence par la conversion rapide d'éthanol en acétate par l'intermédiaire d'acétaldéhyde, après une étape lente, la conversion d'acétate en CO₂ apparaît.

Les informations concernant la cinétique de la réaction de la combustion d'éthanol sont généralement rares. Cependant, quelques valeurs sur l'énergie d'activation sont rapportées.

Driss et Seebauer [23], ont trouvé une grande gamme d'énergies d'activation (50-130 kJ mol⁻¹) concernant la réaction de conversion d'éthanol en acétaldéhyde. Ces derniers ont utilisé plusieurs oxydes métalliques différents en tant que matériaux catalytiques actifs.

Delimaris et Ioannides [24, 21] ont étudié l'oxydation d'éthanol sur des catalyseurs de types Mn/Ce et Cu/Ce dans plusieurs rapports. Différents produits intermédiaires ont été identifiés, comme l'acétaldéhyde et l'acétate d'éthyle en quantités, selon les caractéristiques du catalyseur. Les auteurs ont rapporté des énergies d'activation basées sur le taux de production de CO₂ dans les gammes 85–122 kJ mol⁻¹ pour le catalyseur Mn/Ce [24] et 101–135 kJ mol⁻¹ pour le catalyseur Cu/Ce [21].

Aussi, Oyama et al. [25] ont trouvé une énergie d'activation de 89 kJ mole⁻¹ pour l'oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs de Mn (manganèse).

I-5.4 Systèmes catalytiques utilisés dans la combustion de l'éthanol :

Afin de diminuer la pollution de l'atmosphère, plusieurs études ont été menées dans le sens de développer des procédés de synthèse de systèmes catalytiques permettant le bon fonctionnement des réactions de traitement et de dégradation des COV, en particulier l'éthanol.

I-5.4.1 Catalyseurs à base de métaux nobles supportés :

Soixante-quinze pour cent (75%) des catalyseurs utilisés pour la destruction des COV sont des catalyseurs à base de métaux nobles. Les métaux nobles sont bien connus dans la littérature pour être hautement actifs en combustion d'éthanol comparés aux catalyseurs à base d'oxydes métalliques [26,27]. Généralement, ils fonctionnent aux basses températures avec des vitesses de réaction importantes [28].

Des catalyseurs à base de métaux nobles (platine, palladium, rhodium) supporté sur Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , où sur céramique sont utilisés dans la réaction de l'oxydation totale des COV [29].

L'oxydation catalytique de l'éthanol est étudiée sur le catalyseur $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ en présence d'excès d'oxygène. Les catalyseurs à base de l'or ont été trouvés très actifs dans l'oxydation de composés organiques volatils (COV). La haute activité de ce système est en accord avec la bonne dispersion de l'or qui est responsable de la faiblesse de la bande Fe-O (augmentation de la mobilité d'oxygène). Ce fait implique probablement l'oxydation des COV.

Simona Minicò et al [40] ont étudié la combustion d'éthanol sur les catalyseurs Fe_2O_3 et $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ (avec $\text{Au}\%=0.9, 2.1, 3.9, 8.2$). Cette étude est basée sur l'effet de la dispersion de l'or sur l'oxyde de fer dans la réaction précitée. Dans ce cas, ils ont trouvé, par exemple, sur le catalyseur $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Au}\%=8.2$), la conversion d'éthanol commence à $T=40^\circ\text{C}$, alors que sur le catalyseur Fe_2O_3 (non imprégné), la transformation d'éthanol devient observable à partir de $T=180^\circ\text{C}$, aussi dans tous les cas, l'effet de l'augmentation de l'or est assez remarquable.

Les catalyseurs supportés sur le TiO_2 (Rh/ TiO_2 , Ir/ TiO_2 , Pd/ TiO_2 et Pt/ TiO_2 , Au/TiO_2) sont testés dans la combustion d'éthanol par V.P. Santos et al [19]. Ils ont prouvé que la dispersion de la phase métallique pendant l'oxydation totale a un effet important sur la performance du catalyseur. Cette dernière augmente comme suit : $\text{Pt/TiO}_2 > \text{Pd/TiO}_2 \gg \text{Rh/TiO}_2 \approx \text{Ir/TiO}_2 \gg \text{Au/TiO}_2$. De plus, les catalyseurs Pd/ TiO_2 et Pt/ TiO_2 donnent une haute activité

catalytique et une conversion de 100% d'éthanol aux températures respectivement 294C°, 260C°.

Les travaux de recherches effectuées dans les années 80 indiquent que les catalyseurs à base de Pt sont des matériaux très efficaces dans l'oxydation totale de l'éthanol [31].

I-5.4.2 Catalyseurs à base de métaux de transition supportés:

Ce type de catalyseurs est aussi étudié dans la combustion d'éthanol. Des résultats assez importants ont été trouvés :

Les oxydes de manganèse (Mn) supportés sur la silice, l'alumine [32], le titane [34] et le zirconium [47] s'avèrent des matériaux très intéressants dans la catalyse. Ils ont montré un comportement assez remarquable dans la combustion catalytique des composés organiques volatils oxygénés (alcool, éther.....) [35].

Parmi plusieurs oxydes à base de métaux de transition supportés, Rajesh et Ozkan [15] et Yu Yao [49] ont trouvé que CuO/Al₂O₃ sont les plus actifs dans l'oxydation totale (combustion) d'éthanol. McCabe et al [50] trouvèrent que le catalyseur de (80% MnO₂ et 20% CuO) était comparable à Pt/Al₂O₃ dans la combustion de l'éthanol, mais irréversiblement, il désactive à environ T= 500C°.

D'un autre côté, l'addition de CeO_x au catalyseur CuO_x/TiO₂ augmente la stabilité de surface spécifique de ce catalyseur et aussi augmente son activité dans la réaction de combustion de l'éthanol. La présence du support d'alumine (Al₂O₃) active la combustion d'éthanol, il est plus stable contre l'agglomération par rapport au support TiO₂, particulièrement en présence du cuivre. Ainsi, la seule fonction du cérium est l'augmentation de l'activité de l'oxyde de cuivre [37].

Larsson et al. [37] ont étudié les catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur l'alumine (Al₂O₃). Ils ont trouvé que l'alumine utilisée comme support des oxydes de cuivre et de manganèse augmente l'activité dans l'oxydation totale de l'éthanol. Les conversions en CO₂ pendant la combustion d'éthanol sur les catalyseurs CuO₃/Al₂O₃, CuO₆/Al₂O₃, Mn₂O₁₈/Al₂O₃, CuO₆-CeO₆/Al₂O₃ à 250C°, sont respectivement 90%, 98%, 95%, 99.5%.

I-5.4.3 Catalyseurs à base de métaux de transition:

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été dirigés vers les oxydes mixtes à base de métaux de transition qui ont remplacé les catalyseurs à base de métaux nobles [38]. Cependant, les oxydes à base de métaux de transition (principalement Co, Cu, Ni et Mn [39]) ont aussi démontré une très bonne performance catalytique dans les réactions d'oxydation. De plus, ils ont des coûts inférieurs et plus haute résistance aux poisons [29].

Ces matériaux ont des applications dans l'oxydation, par exemple Lahousse et al. [18] ont comparé l'activité de γ -MnO₂ et le catalyseur Pt/TiO₂ et leur conclusion générale montre que les oxydes métalliques ne sont pas nécessairement moins actifs que les métaux nobles.

Les oxydes de manganèse sont rapportés pour être parmi les catalyseurs à base de métaux de transition les plus effectifs dans la combustion catalytique de l'éthanol [40], [26, 27, 41] et ils sont considérés comme des matières favorables à l'environnement. Dans des études récentes, les différents polymorphes de MnO₂ [18] et Mn₃O₄ [42] ont été recensés comme étant des catalyseurs actifs pour la combustion des composés organiques aux températures de l'ordre de 373-773K. Cependant, au dessous de 1173 K, Mn₃O₄ est une phase métastable dans l'air [43] et que la phase MnO₂ ne peut être stable qu'à hautes pressions d'oxygène, donc les deux composés ont tendance à se transformer dans la forme stable α -Mn₂O₃ dans l'air à 373-1173 K et à pression atmosphérique.

Maria Roxana Morales et al. [44] ont étudié la combustion de l'éthanol sur des catalyseurs de type Mn_xCu_y, Mn₂O₃ et CuO. Cette étude est basée sur l'effet de l'augmentation du pourcentage en cuivre (Cu) sur l'activité catalytique. Le catalyseur de type Mn_xCu_y est révélé le plus actif par rapport aux catalyseurs Mn₂O₃ et CuO dans la combustion de l'éthanol. La conversion totale d'éthanol (100%) est observée à T= 463–483 K. Aussi cette étude a montré que dans le catalyseur Mn_xCu_y, l'activité augmente avec l'augmentation du pourcentage du cuivre. D'autre part ils ont montré que le catalyseur Mn_xCu_y est plus sélectif au CO₂ que Mn₂O₃ et CuO et la sélectivité de CO₂ augmente dans l'ordre suivant : Mn₉Cu₁ > Mn₂Cu₈ > Mn₇Cu₃ > Mn₂O₃ > CuO.

Dans le même but de recherche, Flavia G. Durána et al. [10] ont étudié un ensemble de catalyseurs de type oxyde mixte FeMn x:y (avec x : y est le rapport atomique Fe : Mn) et oxydes purs Mn₂O₃ et Fe₂O₃. Cette série de catalyseurs a présenté un résultat acceptable dans la réaction de combustion de l'éthanol. L'oxyde mixte FeMn x:y est plus actifs dans cette

réaction que les oxydes purs Mn_2O_3 et Fe_2O_3 , et son activité augmente avec l'augmentation du rapport atomique Fe:Mn. L'expérience montre que la conversion de 80% d'éthanol à 260°C, 200°C, 165°C, 150°C a été obtenue respectivement pour les catalyseurs Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , FeMn 1:3, FeMn 1:1 et ainsi qu'une sélectivité de 80% en CO_2 à 314°C, 249°C, 223°C, 219°C respectivement pour les mêmes catalyseurs.

I-5.4.4 Catalyseurs de type pérovskite :

Les oxydes de type pérovskites (ABO_3) sont de grandes importances en technologie, vu leurs propriétés électromagnétiques intéressantes [45] et [46]. De plus, ces dernières années, leur activité et leur résistance thermique considérables, dans l'oxydation catalytique complète des composés organiques volatils, ont été révélées [47, 48, 28].

Beaucoup d'efforts sont consacrés au développement des catalyseurs de type pérovskite pour mieux comprendre la contribution des sites actifs dans l'oxydation totale de l'éthanol [49].

Les pérovskites à base de manganèse, en particulier l'oxyde de manganite de lanthane de formule LaMnO_3 ont suscité un grand intérêt, dû à leur activité catalytique élevée dans l'oxydation complète de l'éthanol [47].

Najjar et al. [49] ont montré que la série des catalyseurs de type LaMnO_3 sont actifs dans la combustion de l'éthanol avec une conversion d'éthanol de 100 % à $T=210^\circ\text{C}$ et une sélectivité d'acétaldéhyde maximale (environ 30% et 43 %) pour des $T=180^\circ\text{C}$ et 190°C .

Blasin-Aubé et al. [47] ont rapporté une haute activité du catalyseur de type $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ dans la combustion totale de l'éthanol. Tandis que, Shimizu [50] a montré que le catalyseur LaMO_3 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) est actif dans l'oxydation totale de l'éthanol sous haute température et sous pression partielle. Il a prouvé que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ est actif dans l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde et dans l'oxydation complète (combustion) de l'éthanol sous température élevée et pression partielle plus élevée [50]. Aussi, Wangs et al [51][67] ont rapporté que le catalyseur $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ donne une activité élevée dans la combustion de l'éthanol à faible concentration.

Nora et al. [52] ont aussi étudié, de leur part, la combustion de l'éthanol sur les systèmes pérovskites $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$ et $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. L'idée principale derrière ce travail est l'étude de l'effet de la stabilisation de Fe (fer) dans la structure après sa substitution au cobalt (Co) dans la pérovskite. La substitution de 10% de Fe au Co est suffisante pour atteindre la performance

catalytique présentée par la pérovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$. En fait, la substitution de 10% de Fe maintient la performance catalytique, par contre une augmentation de la substitution du fer (à 50%) provoque la diminution de l'activité catalytique.

Des études sur la pérovskite supportée en particulier $\text{LaCoO}_3/\text{AlO}_3$ ont trouvé d'une part, une bonne dispersion du lanthane sur AlO_3 (stable), d'autre part, la substitution de La avec Sr (strontium) ou Ce (cérium) varie les propriétés extérieures de ces matériaux. Par conséquent, la réactivité (activité/sélectivité) du catalyseur augmente dans la combustion de l'éthanol [28].

Le succès de ces matériaux est lié à la disponibilité élevée de l'oxygène adsorbé qui détermine la basicité de la surface. Aussi, il est associé à la présence d'une valence mélangée de métaux de transition qui détermine la propriété redox du catalyseur [53].

I-6 Le catalyseur spinelle CuFe_2O_4

I-6.1 Spinelle CuFe_2O_4 et la combustion de l'éthanol :

Les catalyseurs spinelles à base de fer et à base de cuivre sont étudiés dans la réaction de combustion de l'éthanol et dans la combustion des hydrocarbures.

Plusieurs travaux ont été effectués dans la combustion de l'éthanol en utilisant le catalyseur spinelles CuMn_2O_4 et le catalyseur spinelle supporté $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ [54].

Le catalyseur spinelle CuMn_2O_4 montre une activité excellente dans la combustion de l'éthanol mais sous réaction réductrice conditionnée à haute température.

Précédemment, Tanaka et al. [55] ont rapporté que le spinelle CuMn_2O_4 préparé par la méthode de l'acide citrique, se décompose en $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=1.4-1.6$) et Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 à hautes températures (1173 K). D'un autre côté, le catalyseur $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ est plus actif dans la combustion de l'éthanol [54].

Le spinelle CuFe_2O_4 prouve une grande activité dans la combustion du propane et les propriétés les plus adéquates pour la performance catalytique dans la combustion du propane semblent à la présence de petites particules de spinelle inversé CuFe_2O_4 à l'échelle nanométrique (nanoparticule), avec une morphologie irrégulière, une grande surface spécifique et une réductibilité confortable [56].

Le catalyseur CuFe_2O_4 à été testé dans la réaction de combustion du toluène par E. Manova et al. [57], ils ont démontré que l'augmentation de l'activité catalytique est considérée en raison du degré de cristallisation le plus élevé du mélange CuO et la phase de ferrite.

I-6.2 Paramètres influençant la structure et la texture de CuFe_2O_4 :

I-6.2.1 Température de calcination :

Les différentes températures de calcination ont un effet considérable sur la cristallinité, la réductibilité et la surface spécifique du spinelle CuFe_2O_4 , par conséquent, un changement d'activité catalytique sera observé.

Tanaka et al. [58] ont rapporté que la superficie BET du spinelle Cu-Mn a diminué avec une augmentation de la température de calcination en raison d'une contraction des particules de catalyseur.

Faungnawakij et al. [59] ont étudié l'influence de la température de calcination sur la ferrite de cuivre, ils ont trouvé que la cristallinité du catalyseur et la taille des particules aussi le degré de cristallisation augmentent à peine à $T_c = 500^\circ\text{C}$ (T_c température de calcination). Par contre, ils augmentent de façon remarquable au dessus de $T_c = 700^\circ\text{C}$, mais à $T_c = 1100^\circ\text{C}$, ils diminuent. De plus la surface spécifique d'un catalyseur augmente quand la température de calcination diminue.

Le changement de la cristallinité indique que la stœchiométrie de CuFe_2O_4 accroît avec une augmentation de la température de calcination jusqu'à 900°C , et la phase spinelle reste stable dans le domaine de température de calcination $500^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ [59].

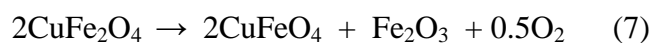
Tasca et al. [60] ont montré que l'intensité des raies de diffraction est plus importante quand la température de calcination augmente, ceci signifie une bonne cristallinité de la phase spinelle.

Le diagramme de rayons X de l'échantillon calciné à 700°C confirme clairement la présence de la phase tétragonale du spinelle avec une cristallinité élevée. Mais, les raies de diffraction de l'échantillon calciné à 150°C ne montrent pas la formation de spinelle.

La température de calcination joue un rôle très important sur les deux structures cristallines du spinelle inverse CuFe_2O_4 (cubique, tétragonale) [61] telle que, à basse température CuFe_2O_4 est de phase tétragonale (la phase stable), le déficit des cations Cu^{2+} dans les sites secondaires

de B mène à l'absence de l'effet de distorsion de Jan-Taller et la transformation de la phase spinelle en cubique [62]. Jiang et al. [63] ont montré la formation prédominante de spinelle tétragonale CuFe_2O_4 aux faibles températures.

Li et al. [64] ont étudié une série de CuFe_2O_4 calcinés sous températures différentes (600C° - 1100C°). Ils ont trouvé que le spinelle se cristallise aux températures entre 600C° et 800C° , pour donner une structure tétragonale, par contre à températures élevés (920C° - 1015C°) CuFe_2O_4 est de phase cubique [65]. De plus, la réaction de transformation vers la structure cubique est exothermique. A température de calcination égale 1100C° , le CuFe_2O_4 change sa structure cristalline de spinelle vers la structure delafossite (système trigonale) CuFeO_4 et les réactions de transformation sont comme suite [66, 67].



I-6.2.2 Méthode de préparation :

La méthode de synthèse du spinelle CuFe_2O_4 est l'un des paramètres ayant un grand effet sur les propriétés catalytiques de ce dernier. Elle détermine la structure cristalline et la surface spécifique du matériau, ces grandeurs influencent l'activité catalytique [68]. En outre, l'agglomération et la grande taille des particules sont les inconvénients liés à la plupart de ces méthodes. Aussi, les méthodes de synthèse à basses températures, donnent une homogénéité élevée des particules de CuFe_2O_4 [69].

En raison de l'effet de Jahn–Teller [70], CuFe_2O_4 peut cristalliser sous la forme tétragonale ou cubique selon les conditions de préparation. Les deux structures cristallines présentent différentes activités et la structure tétragonal est plus active que la structure cubique [71].

Il existe plusieurs méthodes de préparation des nanoparticules CuFe_2O_4 tétragonal, on trouve : la méthode de réaction à l'état solide [72], la co-précipitation [73], la méthode sol–gel [73] et la synthèse par combustion [74].

Yanga et al. [60] ont trouvé que les particules de ferrite de cuivre préparées par la méthode sol gel sont très uniforme et de petites tailles (80 nm) comparées aux particules de la méthode de réaction à l'état solide et la méthode de co-précipitation qui sont respectivement de grandes tailles (1 μm) et irrégulières en formes et en tailles. D'un autre côté, le catalyseur

préparé par sol-gel a une grande surface BET et montre une haute activité par rapport aux autres catalyseurs préparés par les méthodes de co-précipitation et de réaction à l'état solide.

I-6.2.3 Le rapport molaire, le support et le dopage :

Ils existent d'autres paramètres influençant la réactivité du spinelle CuFe_2O_4 , on peut citer : le rapport molaire $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2}$, le support et le dopage.

D'après Lu et al. [75], au dessus du rapport molaire $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2} = 2$, le cuivre a une très grande stabilité dans la structure spinelle et les paramètres de ferritisation sont meilleurs au rapport molaire $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2} = 3.5$.

Faungnawakij et al. [76], ont étudié le catalyseur supporté $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, ils ont trouvé des surfaces spécifiques mesurés par BET de $0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $48.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour les catalyseurs spinelles CuFe_2O_4 et de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivement. Ces valeurs montrent que le support d'alumine (Al_2O_3) augmente considérablement la surface spécifique de CuFe_2O_4 . Pour une autre étude de support TiO_2 , A. Kezzim et al. [69] ont rapporté que l'activité catalytique est en accord avec l'augmentation de la surface active de TiO_2 .

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'éléments dopants. L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs.

Plusieurs essais sont effectués pour améliorer la formation des ferrites à partir de dopage via certains oxydes étrangers [77]. L'addition d'ion Al^{+3} modifie les propriétés structurales [78], électriques [79], magnétiques [80, 81] diélectriques [82, 83] et les propriétés élastiques [84][117] des matériaux de ferrite spinelle d'une manière intéressante.

L'incorporation des ions de zinc (Zn) et de cadmium (Cd) influe sur les propriétés magnétiques du spinelle ferrite [85].

Mazen et al. [86] ont étudié le spinelle $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), ils trouvent que sa composition dépend de quelques paramètres physiques comme : la densité, la porosité, le pourcentage de rétrécissement et la résistivité électrique et thermo énergétique. Cependant Radheshyam Rai et al. [87] confirment que la taille des particules du spinelle diminue avec l'augmentation du pourcentage du Cd. De plus, le champ magnétique augmente avec l'augmentation de la concentration de Cd jusqu'à $x = 0.6$ (sauf $x = 0.4, 0.7$). Aussi, ils ont observé que le changement des propriétés magnétiques de CuFe_2O_4 est en accord avec le

dopant Cd. En effet le spinelle CuFe_2O_4 dopé par Cd se comporte comme semi conducteurs de type «n» [88].

I-6.3 Réactivité du catalyseur CuFe_2O_4 :

Le spinelle CuFe_2O_4 est largement étudié comme matériel magnétique [89], anodique [90], et comme catalyseur [91]. Il possède une grande stabilité thermique et une haute conductivité électrique (semi conducteur).

Le catalyseur CuFe_2O_4 est utilisé dans plusieurs réactions catalytiques :

- Reformage : du diméthyle éther [92], du gaz naturel [93], de l'éthanol [94] et du méthanol [95].
- Oxydation totale des hydrocarbures légers.
- Oxydation partielle [59].
- La combustion du propane [55] et du toluène [57].
- Dans une étude récente, Kim et al. [96] rapportent que le catalyseur spinelle à base de fer est actif dans la décomposition de SO_3 et son activité catalytique augmente avec l'augmentation de sa teneur en fer (Fe), ceci indique que le fer est un composant actif.

I-6.3.1 Structure spinelle :

La structure cristallographique de cette ferrite (CuFe_2O_4) reproduit celle du spinelle minéral (naturel) : l'oxyde mixte de magnésium et d'aluminium MgAl_2O_4 (figure I-5). Elle est déterminée (comme dans tous les oxydes) par l'arrangement des ions oxygène.

La structure spinelle a pour formule brute AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent (figure I-6).

La structure cristallographique appartient au groupe $\text{Fd}3\text{m}$ (cubique), sa maille contenant 32 atomes d'oxygènes formant un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cubique à faces centrées, défini par les oxygènes, contient 32 sites octaédriques (entourés de 6 ions oxygène), dont 16 occupés par les ions métalliques et 64 sites tétraédriques (entourés de 4 ions oxygène) dont 8 occupés par les ions métalliques.

Dans le cas des spinelles normaux, les ions bivalents occupent des sites tétraédriques et les ions trivalents des sites octaédriques [97].

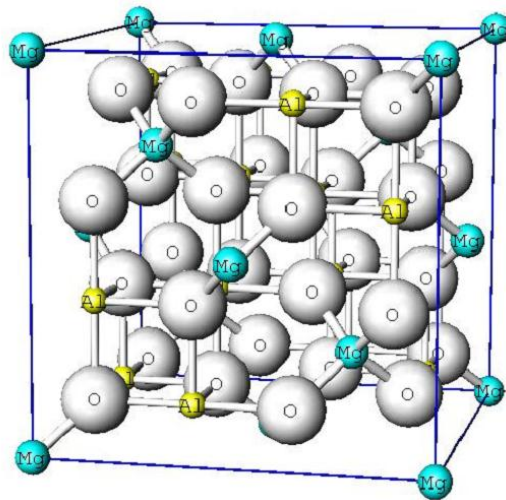
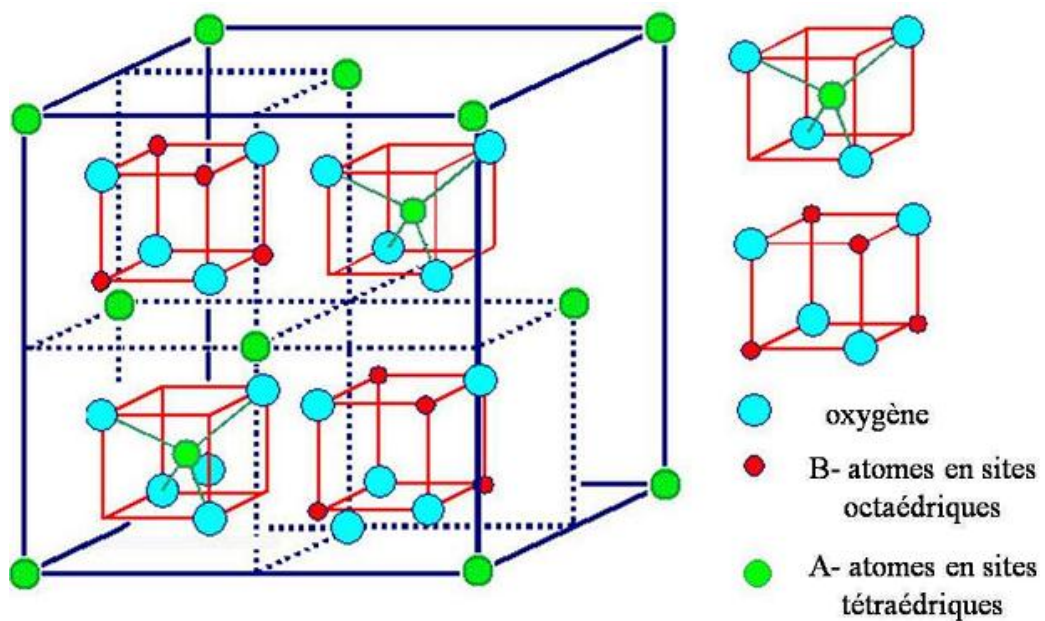
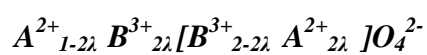
Figure I-5 : Structure de $MgAl_2O_4$.

Figure I-6 : Structure spinelle

L'existence de 2 types de sites permet d'envisager une infinité de répartitions des cations divalents A et trivalents B, selon la formule structurale suivante [98] :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

$\lambda = 0$: le spinelle est dit "normal" $A[B_2]O_4$, exemples : $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ ou $ZnFe_2O_4$.

$0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est statistiquement désordonné, comme par exemple $CoMn_2O_4$ ou $CuAl_2O_4$

$\lambda = 0.5$: le spinelle est dit "inverse" $B[AB]O_4$ Parmi ceux-ci on trouve $MgGa_2O_4$, Fe_3O_4 ou $CuFe_2O_4$.

Dans le cas des spinelles inverse, les ions bivalents occupent des sites octaédriques et les ions trivalents des sites octaédriques et tétraédriques.

La plupart des propriétés des spinelles ferriques (propriétés électriques, magnétiques, réactivité...) dépendent de cette répartition des cations au sein des sites cristallographiques de la structure spinelle.

Références Bibliographiques

- [1] C. Elichegaray , S. Bouallala, A. Maitre, M. Ba, *Revue française d'allergologie*. 50 (2010) 381–393
- [2] A.Rouviere thèse de Doctorat, université Joseph Fourier – Grenoble I 2007.
- [3] N. Mhiri thèse de Doctorat, Institut nationale polytechnique de Lorraine 2009.
- [4] N.Beauchet thèse de Doctorat, université de Poitiers 2006.
- [5] F.I. Khan and A.Kr. Goshal, Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(2000), 527–545.
- [6] D. Delimaris, T. Ioannides, VOC oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared by a combustion method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009), 295–302.
- [7] C. He, P.Li, J. Cheng, Z.P.Hao, X.Zhi-Ping, A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over Pd/ZSM-5 catalyst: mutual effects and kinetics. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209 (2010), 365–376.
- [8] V.P. Santos, M.F.R.Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst. *Journal of Hazardous Material*, 185 (2011), 1236–1240.
- [9] P. Gélin , Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon.
- [10] F.G.Durán, B.P.Barberoa, L.E.Cadús, C.Rojas, M.A.Centeno, J.A.Odriozola. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(2009), 194-201.
- [11] Jean Vidal, *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Paris, TECHNIP, (1997),181.
- [12] O.J.Sanchez, C.A.Cardona, Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresour.Technol.* 99(2008), 5270–5295.
- [13] Y.Lin, S.Tanaka, Ethanol fermentation from biomass resources: current state. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 69(2006), 627–642.

- [14] Z.Goldemberg et al, RenewableEnergy, Sources for Fuels and Electricity, 1993.
- [15] H.Rajesh, U.S.Ozkan, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 16-30.
- [16] Frederick D. Rossini. "Heats of Formation of Simple Organic Molecules". *Ind. Eng. Chem.* 29 (1937), 14-24
- [17] K. Parida, S. Kanungo. *Thermochim. Acta*, 64 (1983),131.
- [18] A. Lahousse, P.Bernier, P.Grange, B.Delmon, P.Papaefthimou, T.Ioannides, J.X. Verykios, *Catal.*, 178 (1998), 214.
- [19] V.P.Santos, S.A.C.Carabineiro, P.B.Tavares, M.F.R.Pereira, J.J.M.Órfão, J.L.Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 198–205.
- [20] M.A.Campesi, N.J.Mariani, M.C.Pramparoc, B.P.Barberod, L.E.Cadúsd, O.M.Martíneza, G.F.Barreto, *Catalysis Today* 176 (2011) 225–228.
- [21] D.Delimarís, T.Ioannides, *Appl.Catal.B: Environ.*89 (2009)295–302.
- [22] M. A. Peluso, E.Pronsato, J.E.Sambeth, H.J.Thomas, Guido Buscac, *Applied Catalysis B: Environmental*,78(2008), 73-79.
- [23] H.Idriss, E.G.Seebauer, *J.Mol. Catal. A: Chem.* 152 (2000) 201–212.
- [24] D.Delimarís, T.Ioannides, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 295-302
- [25] S.T.Oyama, W.Li, W.Zhang, *Stud. Surf.Sci.Catal.* 121(1999) 105-110.
- [26] R.K.Drama, B.Zhou, S.Tong, K.T.Chuang, *Ind.Eng.Chem.Res.*4(1995) 43-10.
- [27] J.J. Spivey, *Ind.Eng.Chem. Res.*26 (1987) 21-65.
- [28] B.Białobok, J.Trawczynski, W.Mista , M.Zawadzki, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 395–403.
- [29] P.O.Larsson, A.Anderson, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 175.
- [30] S.Minicò,S.Scirè, C.Crisafulli, R.Maggiore, S.Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental* 28(2000), pp245-251.

- [31] R.D. Gonzalez, M.Nagai, *Appl. Catal.* 18 (1985) 57.
- [32] F. Kapteijn, L. Singoredjo, M. van Driel, A. Andreini, J.A. Moulijn, G. Ramis and G. Busca. *J. Catal.*, 150 (1994), 105.
- [33] J.M. Gallardo Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio and G. Busca. *Appl. Catal. B: Environ.*, 22 (1999), 249.
- [34] E. Fernandez-Lopez, V.Sanchez-Escribano, C.Resini, J.M.Gallardo Amores and G. Busca. *Appl. Catal. B: Environ.*, 29 (2001), 251.
- [35] Y.-F.Yu Yao, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23(1984) 60.
- [36] R.W.McCabe, P.J.Mitchell, *Ind. Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*23(1984) 196.
- [37] P.O.Larsson, A.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 175–192.
- [38] M.R.Morales, B.P. Barbero, L.E.Cadus, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 229–236.
- [41] E.Noordally, J.R.Richmond, S.F.Tahir, *Catal.Today* 17 (1993) 359.
- [40] M.C. Alvarez-Galvan, V.A. de la Pena OShea, J.L.G.Fierro, P.L.Arias, *Catal.Comm.*4 (2003) 223.
- [41] R.Craciun, B.Nentwich, K.Hadjiivanou, H.Knozinger, *Appl.Catal. A*243 (2003) 67.
- [42] M.Baldi, V.Sanchez Escribano, J.M.Gallardo Amores, F. Milella, G.Busca, *Appl. Catal. B* 17 (1998) L175.
- [43] S.E. Dorris, T.O.Mason, *J.Am.Ceram. Soc.* 71 (1988) 379.
- [44] M.R.Morales, B.P. Barbero, L.E.Cadus, *Fuel* 87 (2008) 1177–1186.
- [45] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura. *Nature*, 373 (1995), 407–409.
- [46] B. Raveau, C. Martin and A. Maignan. *J. Alloys Compd.*, 277 (1998), pp. 461–467.
- [47] V. Blasin-Aubé, J. Belkouch and L. Monceaux. *Appl. Catal. B: Environ.*, 43 (2003), 175–186.

- [48] B.P. Barbero, J.A. Gamboa and L.E. Cadus. *Appl. Catal. B: Environ.*, 65 (2006), pp. 21–30.
- [49] H.Najjar, H.Batis, *Applied Catalysis A: General.*, 383(2010), pp.192-201.
- [50] G.T. Shimizu. *Appl. Catal.*, 28 (1986), 81–88.
- [51] W.Wang, H. Zhang, G. Lin, Z. Xiong, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000)219.
- [52] N.A.Merino, B.P.Barbero, P.Ruiz, L.E.Cadús, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 245–257.
- [53] A.N.Grundy, B. Hallsted and L.J. Gauckler. *Solid State Ionics*, 173 (2004), 17–21.
- [54] M.R.Morales, B.P. Barbero, L.E. Cadus, *Fuel* 87 (2008) 1177–1186.
- [55] Tanaka Y, Takeguchi T, Kikuchi R, Eguchi K. *Appl Catal A* : 279 (2006) 59–66.
- [56] J. E. Tasca, C.E. Quincoces, A. Lavat, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, Preparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts, *Ceram. Int.*(2010).
- [57] E.Manova, T.Tsoncheva, D.Paneva, M.Popova, N.Velinov, B.Kunev, K.Tenchev, I.Mitov, *J. Solid State Chem.* (2011).
- [58] Y.Tanaka, T.Utaka, R.Kikuchi, T.Takeguchi, K.Sasaki, K.Eguchi, *J.Catal.* 215 (2003) 271–278.
- [59] K.Faungnawakij, Y.Tanaka, N.Shimoda, T.Fukunaga, R.Kikuchi, K.Eguchi, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 144–151.
- [60] H.Yang, J.Yan, Z.Lu, X.Cheng, Y.Tang, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 715–719.
- [61] M. Estrella, L. Barrio, G. Zhou, X. Wang, Q. Wang, W. Wen, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 144-17.
- [62] I.Nedkov, R.E.Vandenberghe, T.Marinova, P.Thailhades, T.Merodiiska, I.Avramova, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2589–2596.
- [63] J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 4063–4078.

- [64] N.H.Li, S.L.Lo, C.Y.Hu, C.H.Hsieh, C.L.Chen, *Journal of Hazardous Materials*. (2011).
- [65] Y.M.Z.Ahmed, M.M.Hessien, M.M.Rashad, I.A.Ibrahim, Nano-crystalline copper ferrites from secondary iron oxide (mill scale), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 181–187.
- [66] Y.Tang, K.Shih, K.Chan, Copper aluminate spinel in the stabilization and detoxification of simulated copper-laden sludge, *Chemosphere* 80 (2010) 375–380.
- [67] C.Y. Hu, K.Shih, J.O.Leckie, Formation of copper aluminate spinel and cuprous Aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 399–404.
- [68] M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 269.
- [69] A. Kezzim, N.Nasrallah, A. Abdi, M. Trari, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2800–2806.
- [70] M. Yokoyama, A. Nakamura, T. Sato, K.J. Haneda, *Magn. Soc. Jpn.* 22 (Suppl. S1) (1998) 243.
- [71] Y. Teraoka, S. Kagawa, *Catal. Surv. Jpn* 2 (1998)155.
- [72] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, *Renew. Energ.* 31(2006) 2245.
- [73] S.W. Tao, F. Gao, X.Q. Liu, O.T. Sørensen, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 172.
- [74] R.K. Slevan, C.O. Augustin, L.J. Berchmans, R. Saraswathi, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 41.
- [75] H.Lu, J.Chang, P.Shih, L. Chiang, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 504–509.
- [76] K.Faungnawakij, N.Viriya-empikul, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 21–27.
- [77] N.M. Deraz, *Thermochim. Acta* 401 (2003) 175.
- [78] V.K. Lakhani, T.K. Pathak, N.H. Vasoya, K.B. Modi, *Solid State Sci.* (2010).
- [79] U.V. Chhaya, R.G. Kulkarani, *Mater. Lett.* 39 (1999) 91–96.
- [80] I.Maghsoudi, M.J. Hadianfard, H. Shokrollahi, *J. Alloys Compd.* 481 (1–2) (2009)

539–542.

[81] M.M. Eltabey, K.M. El-Shokrofy, S.A. Gharbia, *J. Alloys Compd.* 509 (5) (2011)

2473–2477.

[82] S.S. Ata-Allah, M. Kaiser, *J. Alloys Compd.* 74 (2009) 303–309.

[83] S.M. Patange, S.E. Shirsath, K.S. Lohar, S.S. Jadhav, N. Kulkarni, K.M. Jadhav, *Physica B: Condens. Matter* 406 (3) (2011) 663–668.

[84] V.K. Lakhani, K.B. Modi, *Solid State Sci.* 12 (2010) 2134–2143, and references therein

[85] C.M.Srivastava, S.N. Shringi, R.G. Sristava and N.G. Navadikar, *Phys. Rev. B* 14 (1975) 2032.

[86] Z.H. Yang, Z.W. Li, L. Liu, L.B. Kong, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3038-3041.

[87] R. Rai, K. Verma, S. Sharma, S.S. Nair, M.A. Valente, A.L.Kholkin, N.A. Sobolev, Structure and magnetic properties of Cd doped copper ferrite, *Journal of Alloys and Compounds* (2010).

[88] L. Suber, R. Zysler, A. Garc'ia Santiago, D. Fiorani, M. Angiolini, A. Montone and J.L. Dormann *Mater. Sci. Forum* 937 (1998) 269–272.

[89] G.S. Zhang, J.H. Qu, H.J. Liu, A.T. Cooper, R.C.Wu, *Chemosphere* 68 (2007) 10-58.

[90] M. Bomio, P. Lavela, J.L. Tirado, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 729.

[91] Z.P. Sun, L. Liu, D.Z. Jia, W.Y. Pan, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 125 (2007) 144.

[92] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, S. Kawashima, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 304 (2006) 40–48.

[93] S.H.D. Lee, D.V. Applegate, S. Ahmed, S.G. Calderone, T.L. Harvey, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 829–842.

[94] F.J. Marino, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde, *Int. J.*

Hydrogen Energy 23 (1998) 1095–1101.

[95] E.S. Ranganathan, S.K. Bej, L.T. Thompson, Appl. Catal. A: Gen. 289

(2005) 153–162.

[96] Kim TH, Gong GT, Lee BG, Lee KY, Jeon HY, Shin CH, et al. Catalytic decomposition of sulfur trioxide on the binary metal oxide catalysts of Fe/Al and Fe/Ti. Appl Catal A Gen 2006; 305 (1):39e45.

[97] A. Quentin, thèse de Doctorat, université de Caen Basse-Normandie 2010.

[98] F. Oudrhiri Hassani, thèse de Doctorat, Université de Toulouse 2009.

Chapitre II

Préparation et

caractérisation

des catalyseurs

Introduction

L'étude de préparation devra permettre de dégager une méthode adaptée capable de conduire à la synthèse des systèmes catalytique qui nous intéressent. Car, les propriétés structurales et texturales de ces matériaux dépendent en premier lieu de la méthode de préparation et aussi du choix des matières premières (supports, précurseurs métalliques, solvant...).

Dans ce chapitre :

- Nous commencerons par rappeler les principales techniques de préparation des catalyseurs de type oxyde mixte en général et en particulier les spinelles.
- Nous présenterons les différentes procédures de synthèse que nous avons utilisés au laboratoire, pour la préparation des catalyseurs spinelles CuFe_2O_4 et $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (avec $x=0.02, 0.06$).
- Nous allons présenterons aussi les techniques d'analyses avec lesquelles nos catalyseurs ont été caractérisés afin d'avoir leurs propriétés physico-chimiques. Parmi ces techniques on cite :
 - La diffraction des rayons X (DRX)
 - La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
 - L'analyse thermogravimétrique (ATG)
 - La méthode BET qui détermine la surface spécifique du solide.

II-1 Différentes méthodes de préparation

II-1.1 Méthode de chimie douce :

Les méthodes de chimie douce sont très utilisées en catalyse, elles permettent de travailler aux basses températures et ont l'avantage de conduire à des matériaux cristallisés plus homogènes avec des surfaces spécifiques relativement élevées. Les principales méthodes développées sont : la co-précipitation [1], la méthode sol-gel [2,3] et l'imprégnation [4,5].

II-1.1.1 Méthode de coprécipitation :

Elle consiste à dissoudre dans un solvant (généralement l'eau), les sels des différents métaux en proportions stœchiométriques puis à ajouter un agent précipitant tel

qu'un hydroxyde [6], l'acide oxalique [7,8] ou encore des sels de cyanure [9] et aussi l'ammoniaque [10]. Le précipité mixte obtenu est filtré puis lavé. Le composé final de structure bien définie est obtenu par calcination du précurseur dans des conditions de températures appropriées à sa formation.

La stœchiométrie du composé final dépend étroitement de celle du précurseur. L'homogénéité des phases cristallines obtenues par cette méthode, ainsi que les basses températures nécessaires à leur obtention constituent les principaux avantages de la technique. Cependant, cette technique présente quelques inconvénients :

- La pureté du composé synthétisé peut être altérée par la présence d'éléments étrangers ayant également précipités ou étant piégés dans la masse du co-précipité.
- Le choix de l'agent précipitant dont le rôle essentiel est la précipitation simultanée des différents cations.

II-1.1.2 Méthode sol-gel :

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

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

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

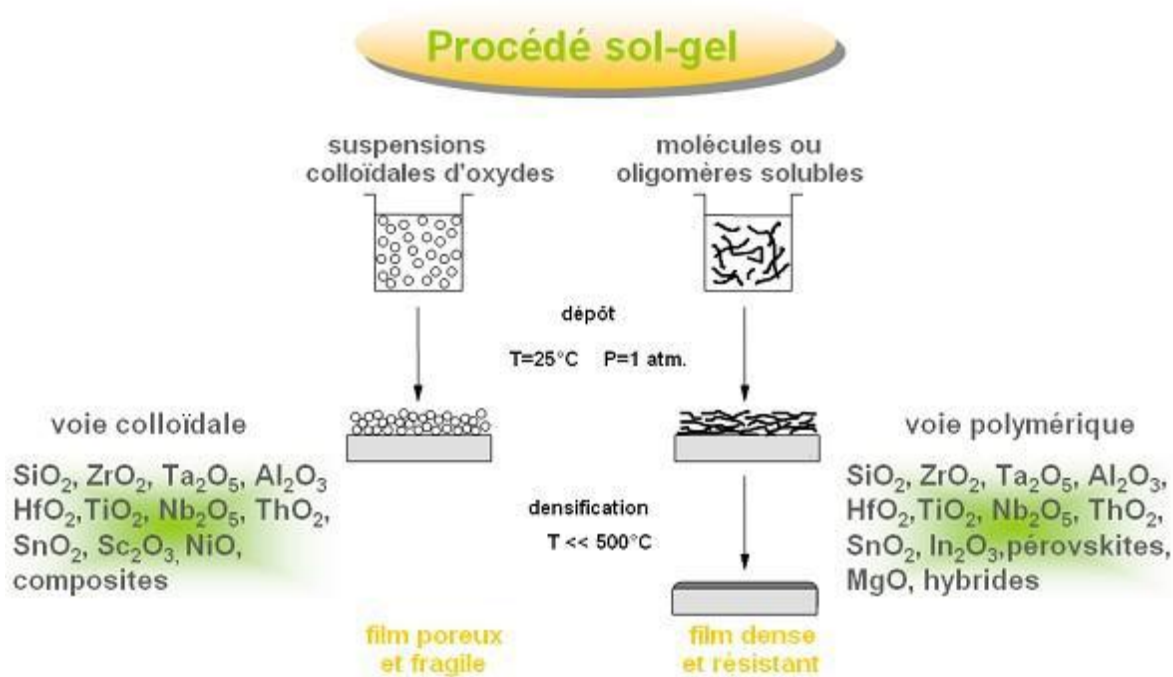


Figure II-1 Voies de synthèse des catalyseurs par voie sol-gel

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

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



I- Réaction d'hydrolyse (cas où $X=H$)

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



2- Réaction de condensation (cas où $X=M$)

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



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

Les avantages de cette méthode sont nombreux:

- L'ajout d'électrolytes ou le contrôle de pH, permet de maîtriser le degré de polymérisation du gel et par conséquent la surface spécifique et la porosité du solide final.
- Les produits obtenus par cette méthode sont généralement d'une grande pureté et d'une homogénéité très satisfaisante. Cependant, des résidus carbonés peuvent parfois rester présents dans le solide.

II-1.1.3 Méthode d'imprégnation :

C'est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle car elle présente des avantages économiques par rapport aux autres méthodes. Elle consiste à imprégner, par une phase active, un support généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement. L'opération principale de cette méthode est le mouillage du support solide par une solution aqueuse contenant les sels précurseurs de la phase active. Cette étape est suivie d'un séchage puis d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

II-1.2 Méthode hydrothermale:

Elle consiste à chauffer sous pression une solution aqueuse alcaline contenant des sels de métaux précurseurs qui constitueront le produit final. La température et la pression sont choisies de manière à se trouver au delà du point critique. La cristallisation du composé final ne nécessite aucune calcination ultérieure, un simple séchage suffit.

Cette technique a notamment permis la synthèse des cristallites BaTiO₃ de 5nm après séchage sous vide à 50°C [11]. Cette méthode est également utilisée pour la synthèse des zéolithes.

II-1.3 La méthode céramique:

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [12,13].

Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [14] du fait de sa simplicité et de son applicabilité à de nombreux composés. Elle consiste à mélanger (dans des proportions stœchiométriques) et à broyer intimement des composés solides (généralement des oxydes ou des carbonates métalliques) puis à calciner la poudre obtenue dans des conditions favorables à la formation de la structure que l'on veut obtenir. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Les principaux avantages de cette technique sont sa simplicité et le faible coût des matières premières utilisées. Ses inconvénients restent la forte consommation d'énergie et l'hétérogénéité des composés obtenus. Cette méthode reste peu utilisée pour la préparation des catalyseurs à cause des faibles surfaces spécifiques des matériaux obtenus.

II-2 Préparation des catalyseurs

Nous avons synthétisé deux séries de matériaux. La première série contient les catalyseurs de type CuFe_2O_4 , non dopés. Ces derniers sont préparés par la méthode sol gel et la méthode de co-précipitation. Quant à la deuxième série, elle est composée de solides de type $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x=0.02$ et 0.06 , ce sont des oxydes mixtes Cu-Fe dopés par le magnésium. Ils ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Pour toutes ces préparations nous avons utilisé des sels (précurseurs) dont les propriétés sont regroupées dans le tableau II-1.

Précurseur	Nom	Masse molaire (g/mol)	La pureté(%)	Fournisseur
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre	241.60	98.0%	Fluka
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de fer	404.00	97.0%	Sigma-aldrich
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de magnésium	256.41	99.99%	Fluka

Tableau II-1 : quelques caractéristiques des précurseurs utilisés.

II-2.1 Protocole expérimental :

II-2.1 Préparation de CuFe_2O_4 par la méthode sol- gel :

Les catalyseurs CuFe_2O_4 ont été synthétisés par la méthode sol-gel décrite par H. Yanget al. [15], les principales étapes de préparation de ces matériaux sont schématisées sur la figure (II.2).

Dans 50 ml d'eau bi-distillée, sont dissous 0.005mole de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 0.01mole de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Le mélange obtenu est chauffé sous agitation dans un bain marie, lorsque la température est stabilisée à 80°C , 100ml d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) de concentration 0.3M sont ajoutés. Le mélange reste sous agitation dans un bain marie à température constante de 80°C (pour évaporer l'eau) jusqu'à l'obtention d'un gel marron. Ce dernier est séché à 130°C pendant 3h puis broyé et calciné dans un four à 600°C , 700°C , 800°C pendant 3h ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

II-2.2 Préparation de CuFe_2O_4 et de $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode co-précipitation :

La méthode de synthèse de CuFe_2O_4 et de $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par co-précipitation est inspirée du travail de K.S. Kang et al [16]. Elle contient les étapes suivantes: dissolution, précipitation, séchage et calcination. Ces différentes étapes sont illustrées dans la figure II-3.

Dans de l'eau distillée, sont dissous les précurseurs ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solution obtenue (0.1mol/L) est chauffée à 65°C sous agitation. La coprécipitation se fait à cette température, à l'aide d'une solution ammoniacale (3M) jusqu'à un $\text{pH} = 9.5$. Le mélange obtenu est laissé sous agitation jusqu'à température ambiante puis filtré ensuite lavé avec de l'eau distillée jusqu'à un pH de filtra =7. Le solide (poudre) obtenu est séché à l'étuve pendant 24h à 80°C , puis calciné à 600, 700 et 800°C pendant 2 heures ($5^\circ\text{C}/\text{min}$).

- ✓ Pour la préparation de CuFe_2O_4 , on fixe le rapport molaire $\text{Fe}/\text{Cu} = 2$.
- ✓ $\text{pH} = 9.5$, c'est la valeur du pH de précipitation simultanée des hydroxydes des deux métaux Cu et Fe : ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$).
- ✓ Dans le cas du solide CuFe_2O_4 , nous avons utilisé NH_4OH (3M) et NaOH (2M) comme agents précipitants, la coprécipitation est notée respectivement (**cop NH**) et (**cop Na**).

- ✓ Dans le cas du $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (dopé à 2% et 6% en mol de Mg) : ($Mg_{0.02}Cu_{0.98}Fe_2O_4$ et $Mg_{0.06}Cu_{0.94}Fe_2O_4$) les deux solides sont calcinés à 600 et 800°C. La précipitation est effectuée en utilisant le $NH_4OH(3M)$ jusqu'au pH égal à 9.5.

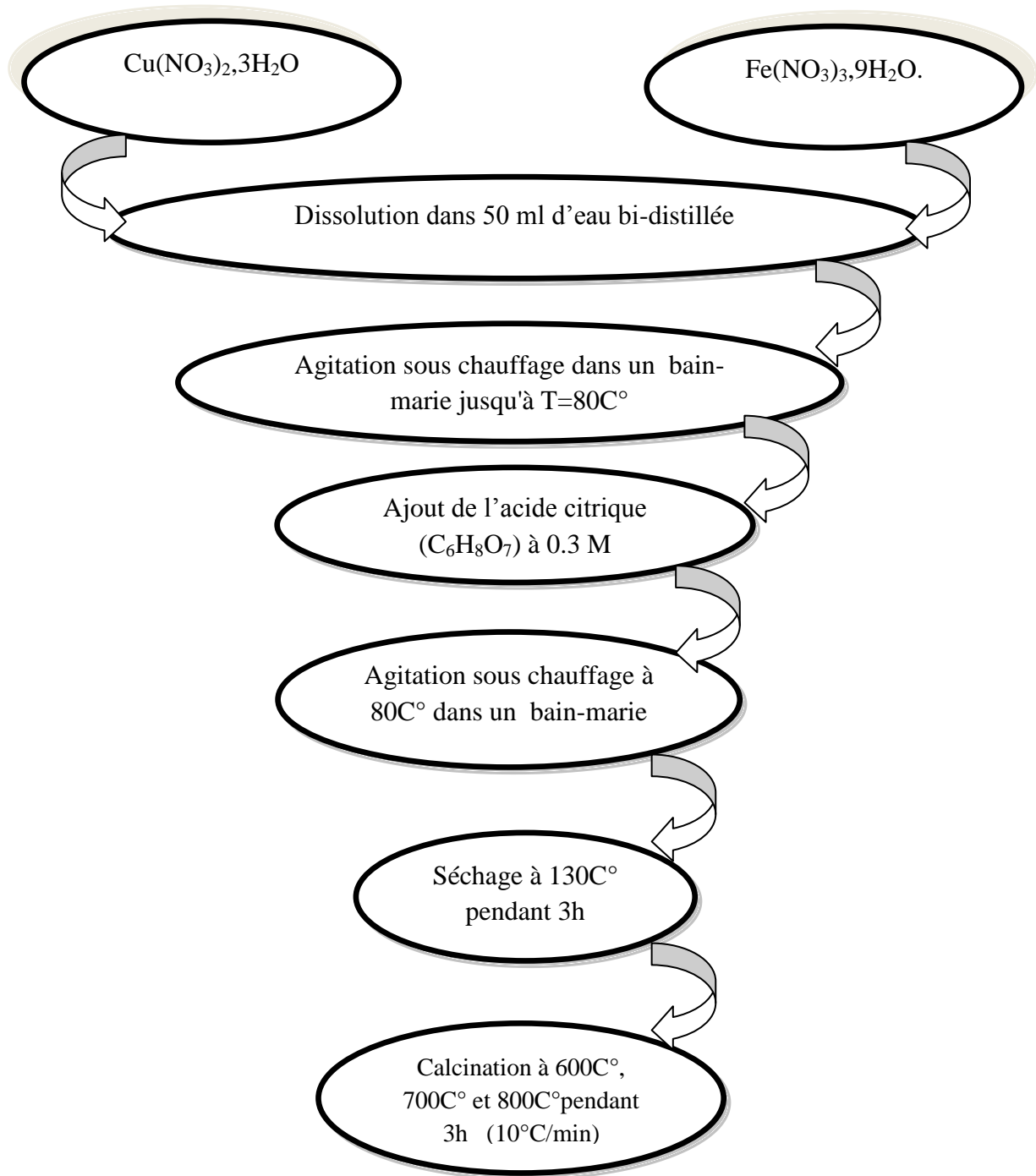


Figure II-2 Différentes étapes de préparation de $CuFe_2O_4$ par la méthode sol-gel.

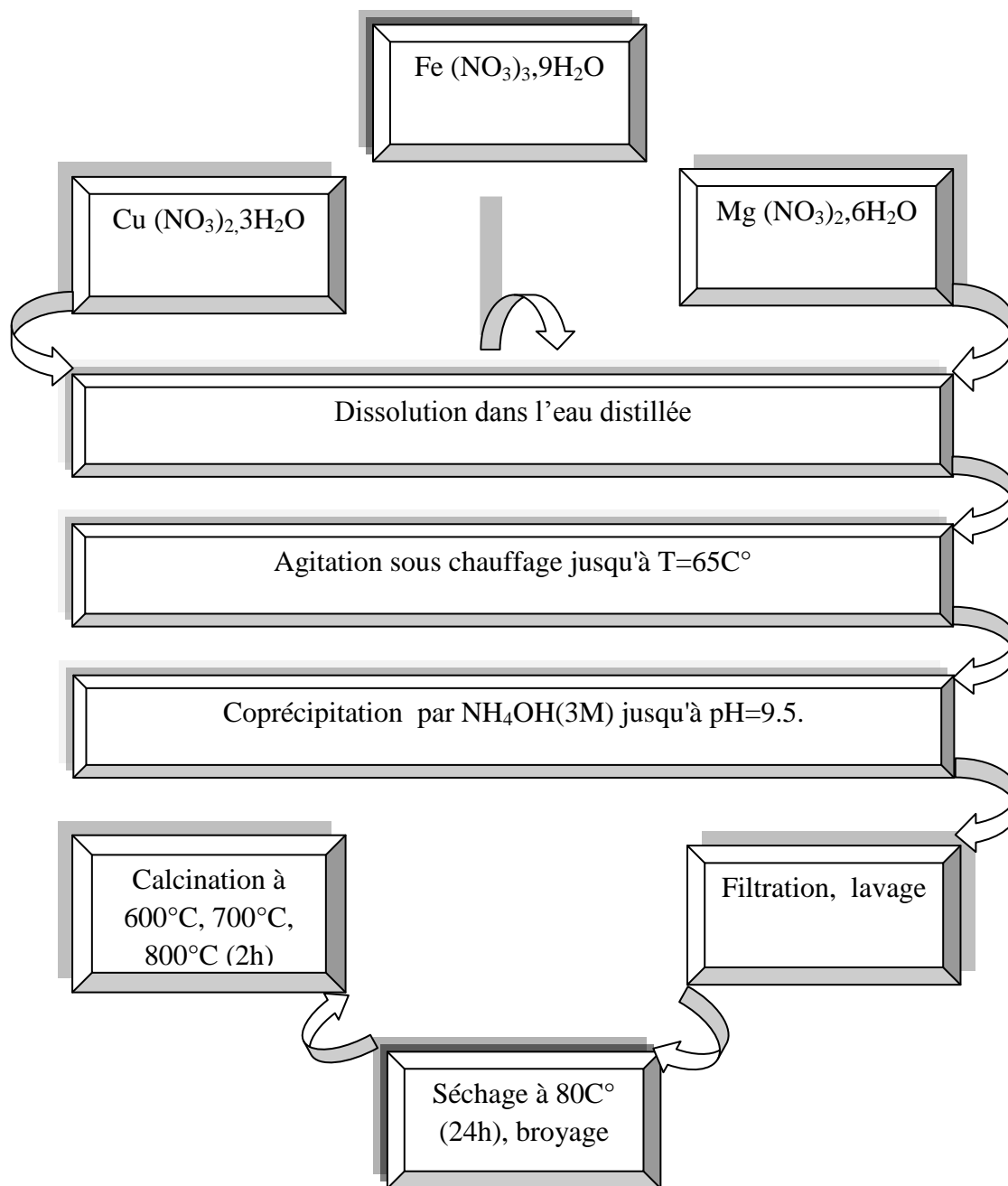


Figure II-3 Etapes de préparation de CuFe_2O_4 et de $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par co-précipitation.

II-3 Caractérisations des catalyseurs

II-3.1 Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des Rayons X permet d'identifier les phases cristallines ou la structure cristalline des matériaux. L'identification des phases cristallines se fait par comparaison du diffracto-gramme, de notre échantillon analysé par DRX, au diffracto-gramme de référence du même solide, donné par les fichiers PDF-ICDD : Powder Diffraction File International Center for diffraction Data.

II-3.1.1 La DRX des catalyseurs CuFe_2O_4 :

Les figures (II-3-a), (II-3-b) et (II-3-c), (II-3-d) représentent respectivement les diffracto-grammes du catalyseur CuFe_2O_4 préparé par les différentes méthodes **cop NH**, **cop Na** et sol-gel et calciné à 600, 700 et 800°C.

Ces spectres montrent la présence d'un solide bien défini, trois phases cristallines ont été détectées : le spinelle CuFe_2O_4 (fiches PDF-ICDD 34-0425), l'oxyde de fer Fe_2O_3 (fiches PDF-ICDD 33-0664), l'oxyde de cuivre CuO (fiches PDF-ICDD 05-0661).

La phase spinelle est caractérisée par les pics de diffraction situés à $2\theta \approx (18.31, 29.90, 30.55, 34.71, 35.86, 37.68, 41.83, 43.76, 55.47, 57.82, 69.09, 73.18)$, C'est une phase qui cristallise dans le système tétragonale [17.18]. Pour l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de cuivre (CuO), les pics de diffraction sont observés respectivement à $2\theta = (24.13, 33.15, 39.27, 40.85, 49.73, 54.08, 62.44)$, $2\theta = (38.72, 48.75, 57.58, 62.22, 65.80, 68.13)$.

Les diffracto-grammes de nos solides montrent que :

- Les trois phases cristallines sont observées dans tous les spectres, à l'exception la phase cristalline CuO correspondant au spectre du solide calciné à 600°C et préparé par la méthode coprecipitation NH.
- L'intensité des pics et le degré de cristallinité du spinelle augmente quand la température de calcination croît de 600 à 800°C [19].
- La méthode sol gel présente la meilleure cristallinité des phases.
- Lorsque la température de calcination augmente de 600 à 700°C, l'intensité des pics de l'oxyde de fer Fe_2O_3 augmente, par contre nous observons une disparition partielle de ce dernier et diminution de l'intensité ainsi que la disparition presque totale des pics de CuO quand la température de calcination passe à 800°C.

- La présence de l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre dans les échantillons calcinés à 600 et 700°C indique que l'énergie externe n'est pas suffisante pour faire réagir CuO avec Fe₂O₃ afin de former le spinelle pur.

L'absence de la plupart de ces pics à 800°C traduit la formation du spinelle selon la réaction suivante [20]:

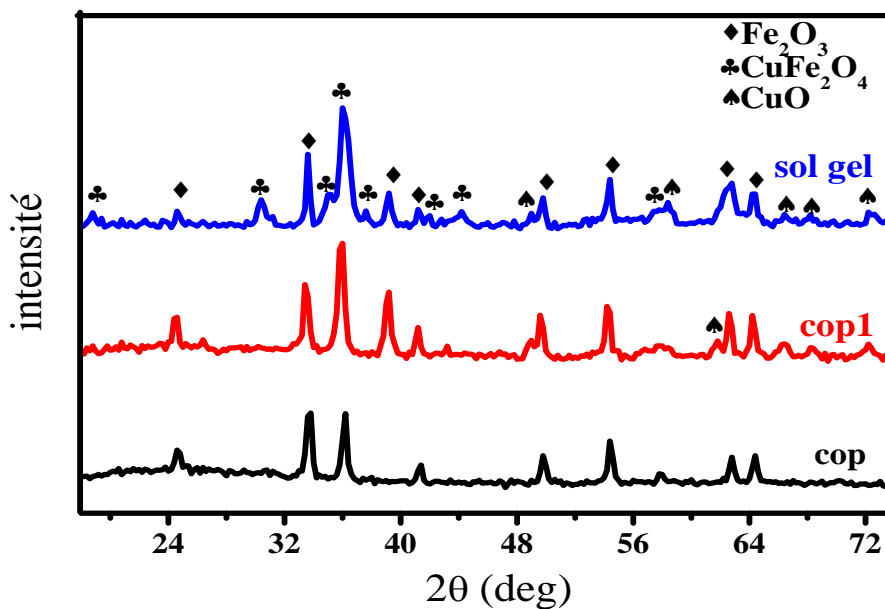
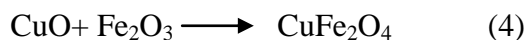


Figure II-3-a : Diffractogramme du catalyseur CuFe₂O₄ calciné à 600°C.

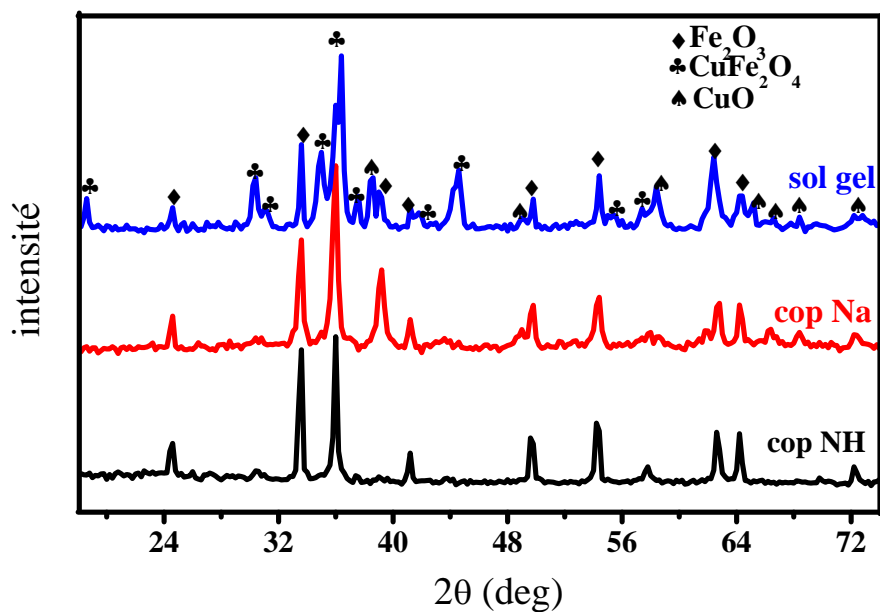


Figure II-3-b : Diffractogramme du catalyseur CuFe_2O_4 calciné à 700°C .

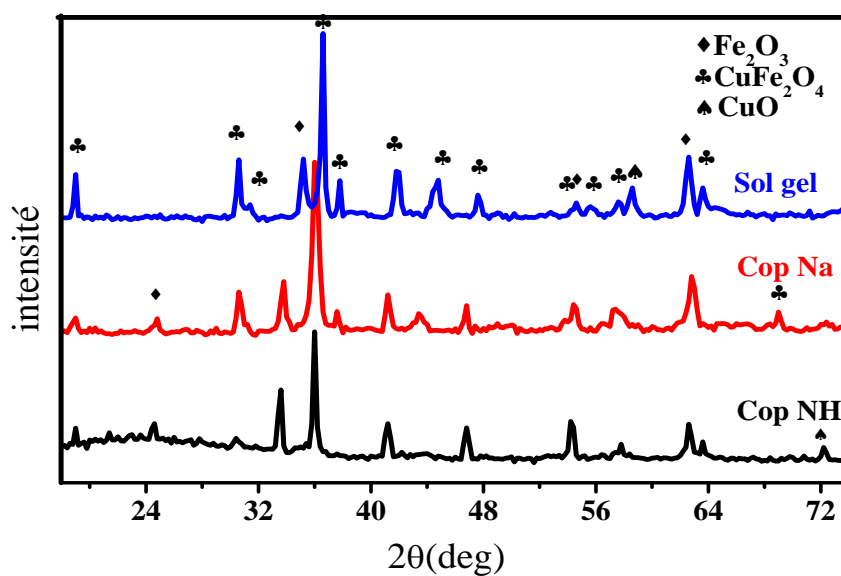


Figure II-3-c : Diffractogramme du catalyseur CuFe_2O_4 calciné à 800°

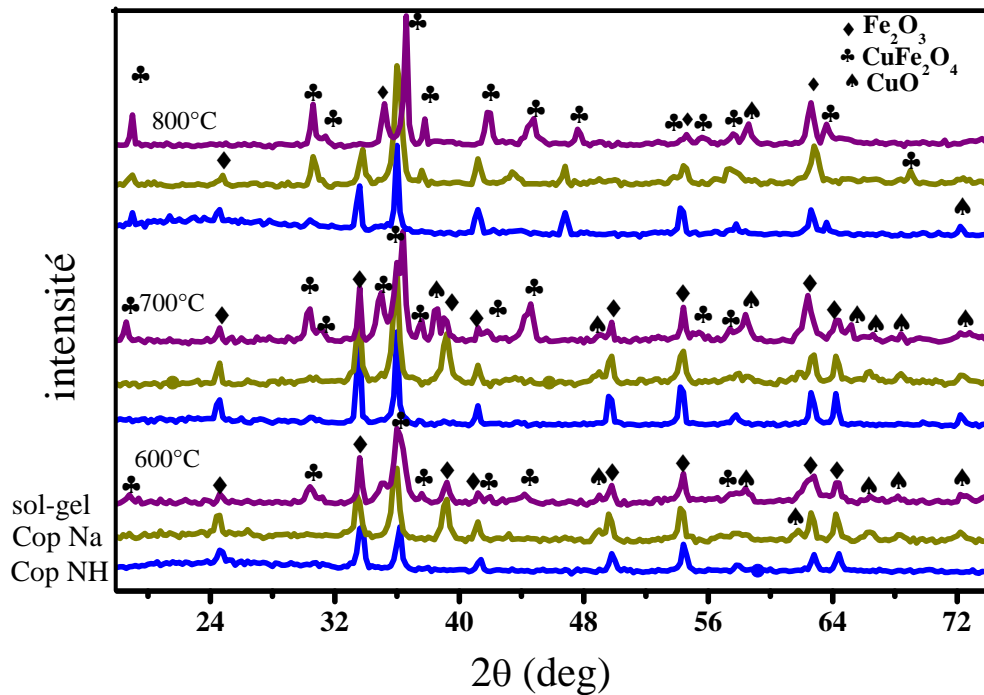


Figure II-3-d : Diffractogrammes des catalyseurs préparés par différentes voies et calcinés à diverses températures.

II-3.1.2 La DRX des catalyseurs $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$:

Les diffractogrammes des solides $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, x=0.02, 0.06$) préparés par coprécipitation et calcinés à 600°C et 800°C sont illustrés sur les figures II-4-a et II-4-b.

La comparaison de ces spectres à celui du solide $CuFe_2O_4$ non dopé préparé par coprécipitation donne les conclusions ci-dessous:

- Les spectres présentent les mêmes structures cristallines principalement la phase spinelle $CuFe_2O_4$.
- Un nouveau pic correspondant au spinelle de structure $MgFe_2O_4$ cubique (fiches PDF-ICDD 36-0398) est observé. Cette structure est caractérisée par le pic de diffraction situé à $2\theta = 62.65$, pour les solides calciné à 800°C.
- L'intensité du pic caractérisant le spinelle $MgFe_2O_4$ augmente quand la teneur en magnésium (Mg) passe de 2% à 6%.
- La présence du magnésium influence sur l'intensité des pics du spinelle $CuFe_2O_4$, par conséquent, ces derniers augmentent avec l'accroissement de la teneur en Mg pour les deux températures de calcination 600 et 800°C.

- Pour les solides calcinés à 800°C, le dopage de 2 et 6% en magnésium provoque l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de l'oxyde de fer (Fe_2O_3).

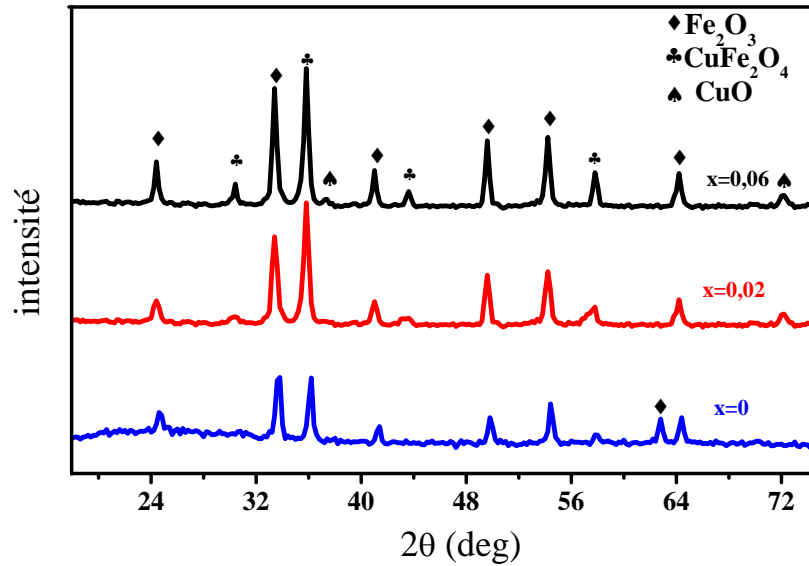


Figure II-4-a : Diffractogramme du catalyseur $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, x=0.02, 0.06$) calciné à 600°C.

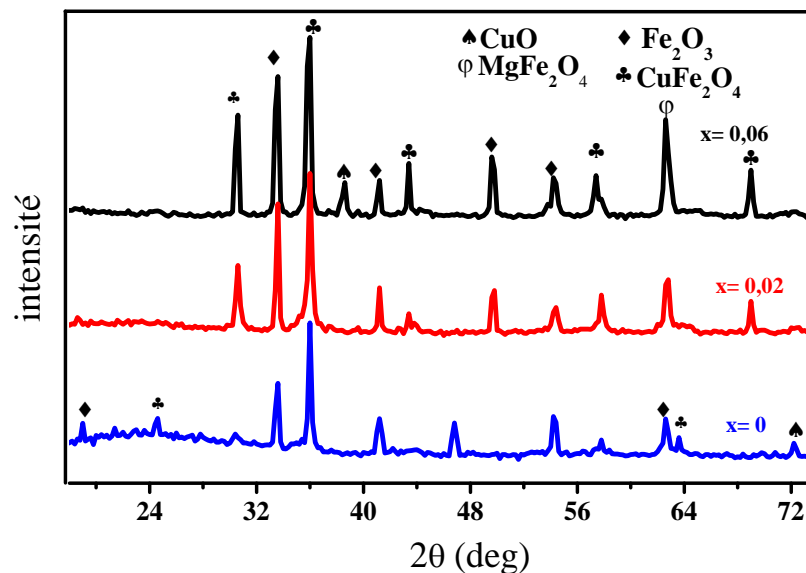


Figure II-4-b : Diffractogramme du catalyseur $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, x=0.02, 0.06$) calciné à 800°C.

II-3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) des catalyseurs:

Cette analyse (ATG) permet de déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement. Aussi, elle donne la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

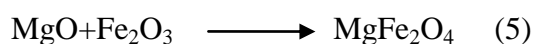
L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de H.LeChatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

Les mesures ont été réalisées dans le domaine de température 50-900°C avec une vitesse de chauffe 10°C/min.

- Les résultats de l'analyse thermique du précurseur du catalyseur $Mg_{0.02}Cu_{0.98}Fe_2O_4$ et celui du catalyseur $Mg_{0.06}Cu_{0.94}Fe_2O_4$ sont présentés respectivement sur les figures II-5a et II-5b

Les thermogrammes obtenus pour ces solides présentent quatre pics (deux pics exothermiques et deux pics endothermiques) correspondant aux différentes pertes de masses.

- Le premier pic endothermique, observé entre 77°C et 80°C avec des pertes de masse 0.54% et 0.79%, caractérise l'évaporation de l'eau physisorbée et l'eau des précurseurs qui n'a pas été évacuée au cours du séchage [21].
- Les deuxième et troisième pics, l'un endothermique (deuxième pic) et l'autre exothermique, sont observés respectivement aux températures 314°C et 355°C avec des pertes de masses respectives de 0.04% et 0.17% et 0.03% et 0.34%. Ces pics correspondent la déshydroxylation et la décomposition des nitrates des précurseurs $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en oxydes métalliques respectivement CuO , Fe_2O_3 , MgO et NO_2 [22, 23].
- Le quatrième pic exothermique est situé entre 525 et 556°C avec des pertes de masses de 0.04% et 0.44 %, lié à la formation du spinelle $MgFe_2O_4$ via la réaction entre les oxydes [24].



D'après la courbe de TG, nous remarquons un palier entre 335°C et 900°C qui indique la formation de la structure cristalline (spinel) CuFe_2O_4 et/ou MgFe_2O_4 [25, 26, 27]. La perte de masse augmente en fonction de la teneur en magnésium.

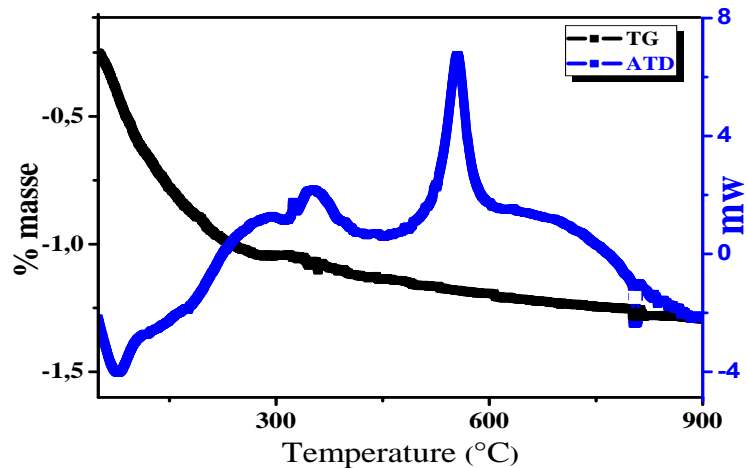


Figure II-5a : Thermogramme du précurseur du catalyseur $\text{Mg}_{0.06}\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

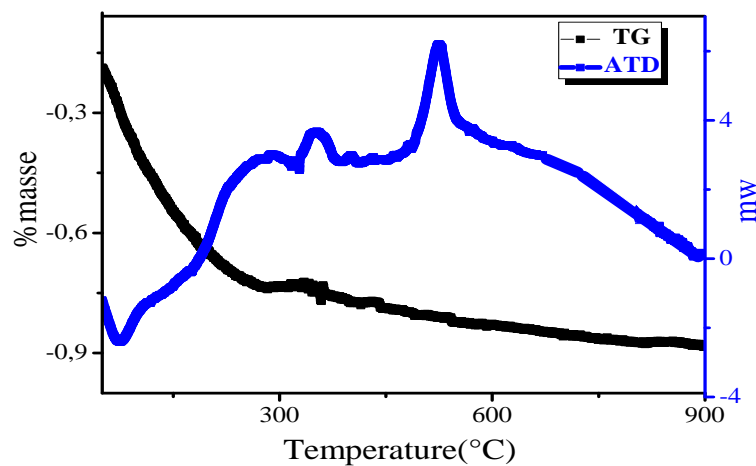


Figure II-5b : Thermogramme du précurseur du catalyseur $\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

- Les thermogrammes des précurseurs des catalyseurs préparés par différentes méthodes sont représentés par les figures II-6a, II-6b, II-6c. Ces thermogrammes montrent la présence de trois pics endothermiques sur l'ensemble des figures présentées.

- Toutes les courbes présentent un pic endothermique, observé entre 75 et 83°C qui correspond à une perte masse d'eau physisorbée, respectivement 06.73 (sol-gel) , 7.1 (cop NH) et 9.04 % (cop Na).

- Les deuxième et troisième décompositions des précurseurs également communes aux trois solides sont observées respectivement, entre 222-287°C et (315-335°C) avec des pertes de masse de 0.38, 1.55 et 37.77% et (0.07, 1.37 et 11.11%). Ces valeurs caractérisent la décomposition et la déshydroxylation des nitrates des précurseurs $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en oxydes métalliques respectivement CuO , Fe_2O_3 et NO_2 . De plus et en particulier pour le précurseur du catalyseur préparé par la méthode sol gel, ils correspondent à la décomposition thermique des citrates, accompagnés d'un dégagement de CO_2 et H_2O [19].

D'après la courbe ATD, nous n'observons aucune décomposition après 400°C et dans la courbe de TG, nous observons un palier. Ce dernier indique la formation de la structure cristalline CuFe_2O_4 [16, 18] qui est confirmée par l'analyse DRX et FT-IR.

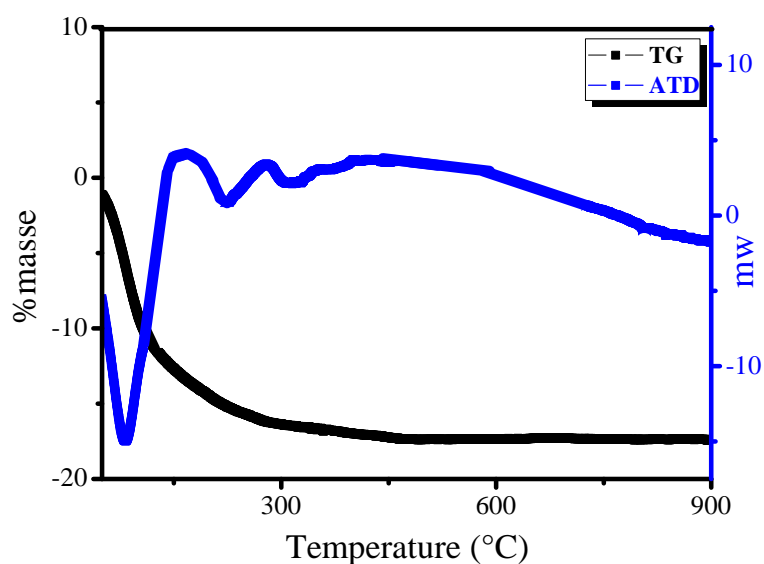


Figure II-6a : Thermogramme du précurseur de CuFe_2O_4 préparé par sol-gel.

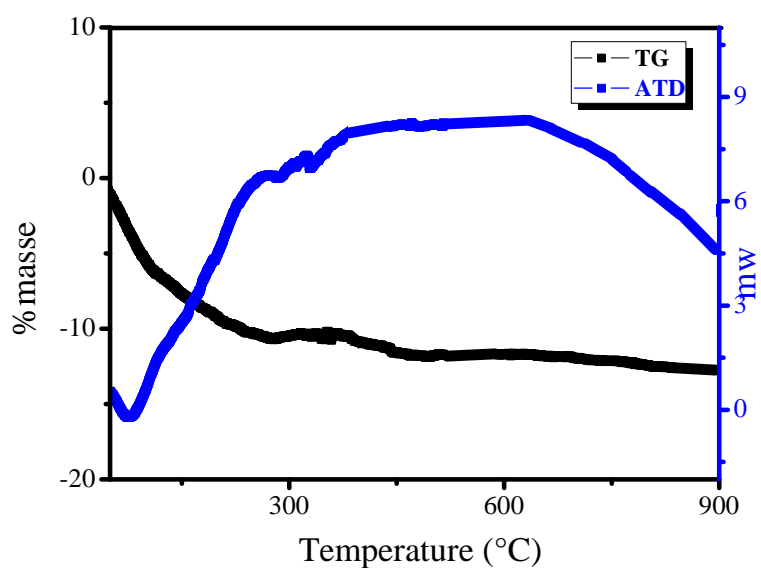


Figure II-6b : Thermogramme du précurseur de CuFe_2O_4 préparé co-précipitation NH (copNH)

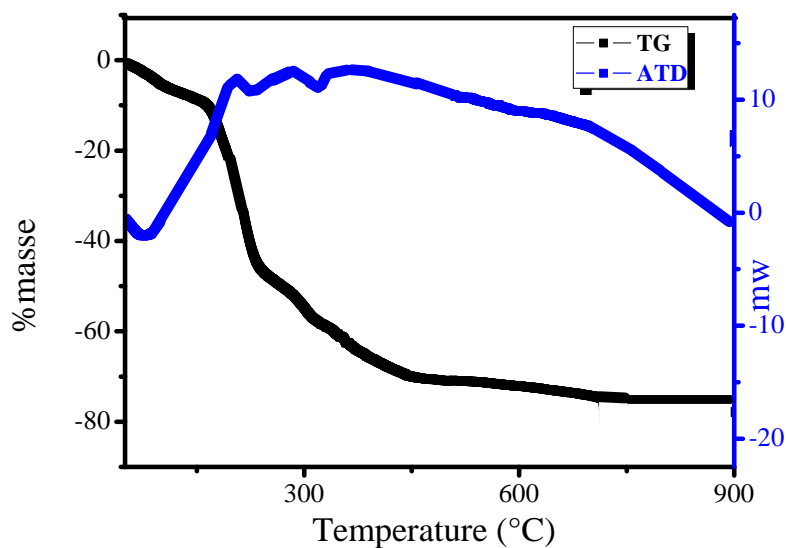


Figure II-6c : Thermogramme du précurseur de CuFe_2O_4 préparé par co-précipitation Na (cpo Na).

II-3.3 Analyse des catalyseurs par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF):

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour détecter les bandes de vibration, elle permet également de caractériser la structure spinelle par la présence de bandes spécifiques à cette structure.

- Les spectres infra-rouge des catalyseurs CuFe_2O_4 calcinés à 600, 700 et 800°C et préparés par différentes méthodes sont présentés dans les figures II-7a, II-7b, II-7c.

D'après ces spectres, nous remarquons :

- Deux bandes d'absorptions intenses situées entre 400-600 cm^{-1} . elles sont attribuées aux vibrations des liaisons du spinelle CuFe_2O_4 [28]. La première bande située aux basses fréquences (461 cm^{-1} - 473 cm^{-1}) correspond aux vibrations de valence métal-oxygène ($\nu_{\text{M-O}}$) des sites octaédriques. La deuxième bande située aux plus hautes fréquences (559 cm^{-1} -568 cm^{-1}) est liée à la vibration de valence métal-oxygène ($\nu_{\text{M-O}}$) des sites tétraédriques.
- Une bande très large située entre 3368 cm^{-1} et 3434 cm^{-1} correspond à la vibration d'allongement de la liaison O-H de la molécule H_2O et de groupements hydroxyles – OH [29].
- Une autre bande située entre 1618 cm^{-1} et 1626 cm^{-1} traduit la vibration de déformation de liaison O-H de la molécule H_2O [29].
- Les vibrations caractéristiques des nitrates apparaissent à 1369 et 819 cm^{-1} , indiquant l'existence des nitrates résiduels même après calcination [30].
- L'intensité des bandes de vibration diminue lorsqu'on passe de 600 à 800°C.
- Les bandes de vibration des sites octaédriques et tétraédriques du spinelle sont pratiquement liés aux méthodes et aux conditions de préparation ainsi qu'aux liées températures de calcination [31].

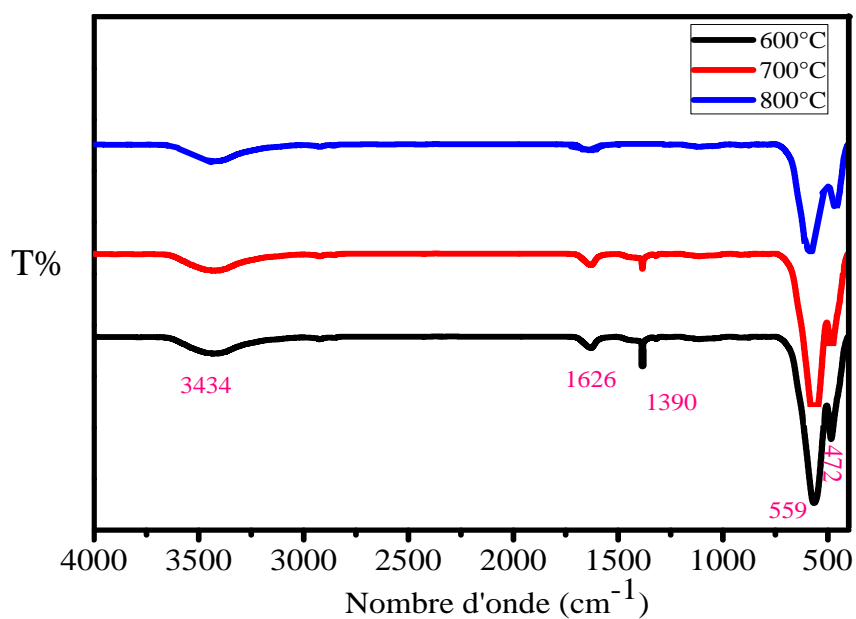


Figure II-7c: Spectres IR-TR de catalyseur CuFe_2O_4 préparé par sol-gel et calciné à 600°C, 700° et 800°C.

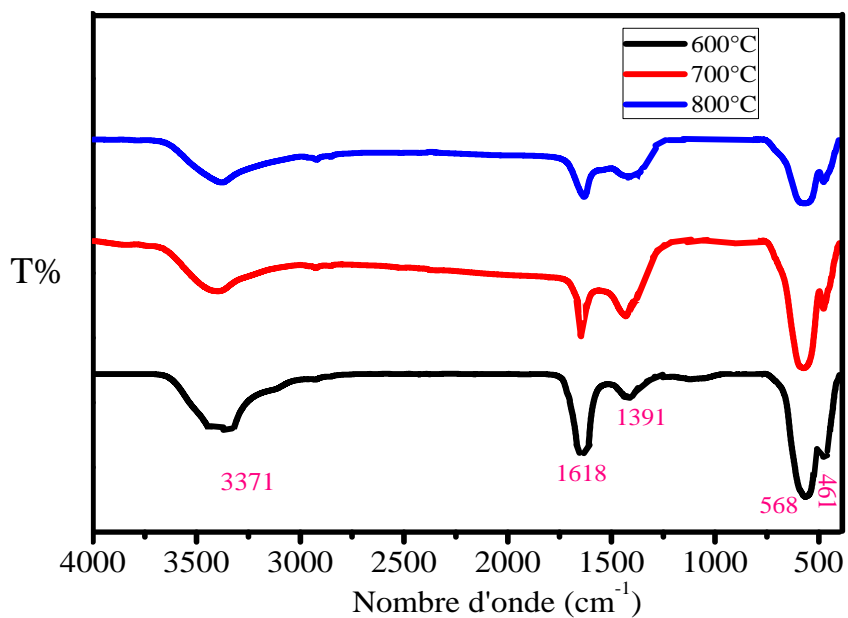


Figure II-7b: Spectres IR-TR du catalyseur CuFe_2O_4 préparé par cop NH et calciné à 600°C, 700° et 800°C.

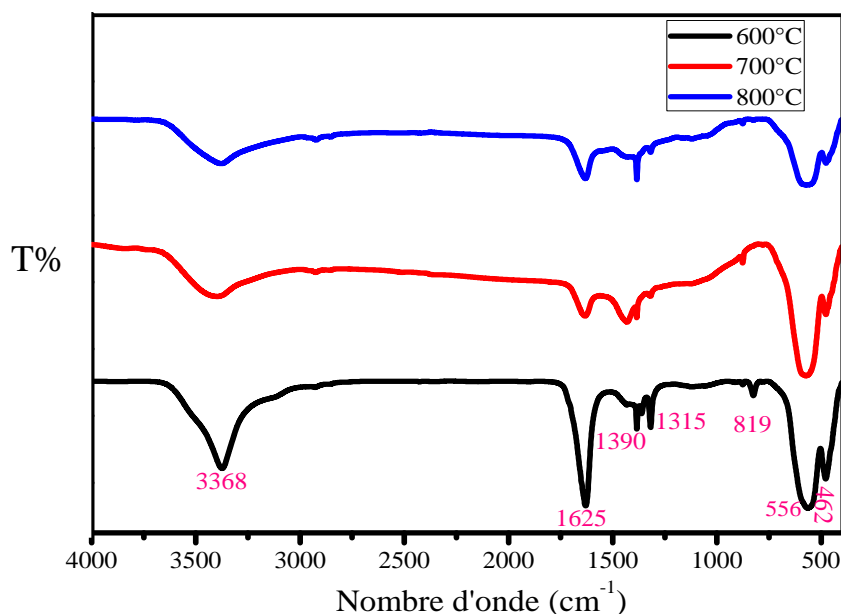


Figure II-7a: Spectres IR-TF du catalyseur CuFe_2O_4 préparé par cop Na et calciné à 600°C , 700° et 800°C .

Les spectres FT-IR des catalyseurs $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02$ et 0.06), préparés par la méthode de coprécipitation et calcinés à 600 et 800°C , sont illustrés dans les figures II-8a et II-8b.

D'après ces spectres nous observons :

- Deux bandes situées entre 3434cm^{-1} (3462cm^{-1}) et 1602cm^{-1} (1612cm^{-1}) correspondent respectivement à la vibration d'allongement de molécule H_2O (groupements hydroxyles $-\text{OH}$) et de déformation de la molécule H_2O . Une autre bande caractérisant la vibration des nitrates non décomposés après calcinations, est située entre 1362cm^{-1} (1392cm^{-1}) et 892cm^{-1} .
- Les bandes de vibrations métal-oxygène ($\nu_{\text{M-O}}$) des sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement situées entre 564cm^{-1} (570cm^{-1}) et 471cm^{-1} (476cm^{-1}).

A partir des spectres des catalyseurs dopés et non dopés, nous observons une augmentation de la bande située à la plus basse fréquence de vibrations métal-oxygène ($\nu_{\text{M-O}}$) (vibration des sites octaédriques) dans le cas des catalyseurs dopés en Mg. Par conséquent, le changement de la position de cette bande d'absorption est due à la modification du spinelle par l'élément dopant (Mg) [31].

En effet, la substitution de Cu^{2+} par Mg^{2+} provoque la diminution du rayon atomique entre les deux atomes concernés [32, 33], ce qui donne ce changement de position de la bande.

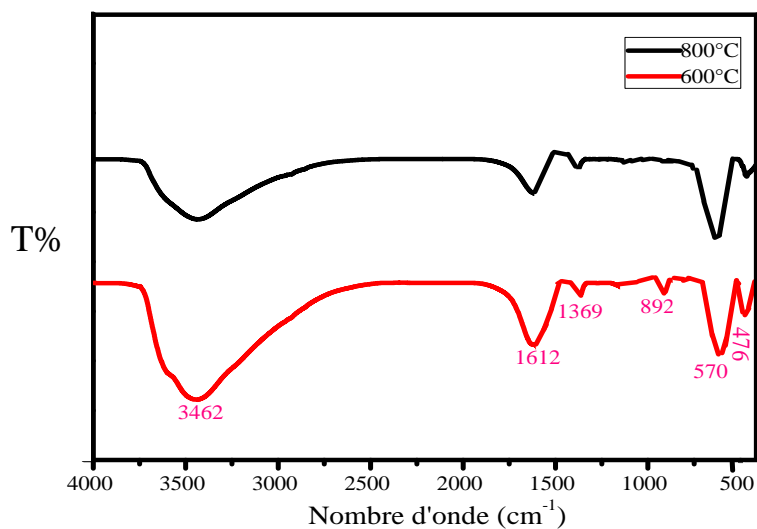


Figure II-8a: Spectre IR-TF de catalyseur $\text{Mg}_{0.06}\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 600 et 800°C.

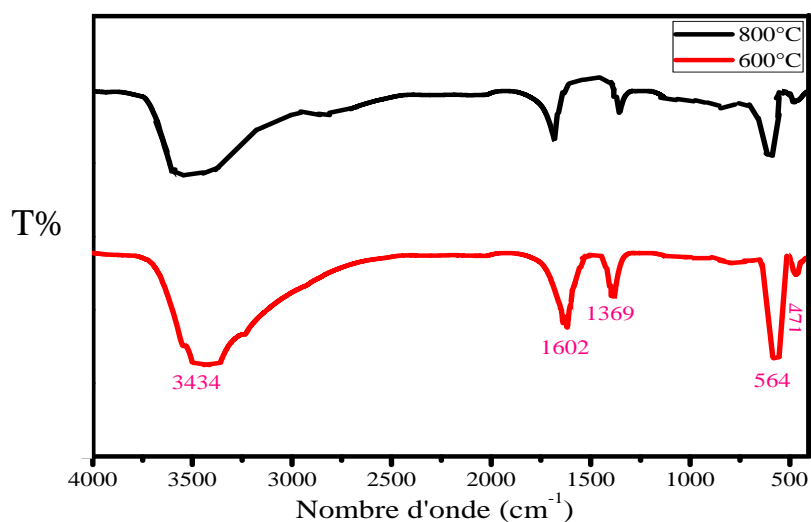


Figure II-8b: Spectre IR-TF de catalyseur $\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 600 et 800°C.

II-3.4 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET :

La surface spécifique et le diamètre poreux d'un solide sont des paramètres très importants en catalyse. La détermination de ces grandeurs est très intéressante pour une meilleure compréhension du comportement catalytique des solides.

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer - Emmet - Teller) qui consiste à adsorber un gaz inerte, à sa température de liquéfaction, sur le catalyseur.

Le tableau II-2 regroupe les valeurs des surfaces BET des catalyseurs CuFe_2O_4 et

$\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02, 0.06$), préparés par les méthodes citées auparavant et calcinés à 600, 700 et 800°C.

Méthodes de préparations	Catalyseurs	Surface BET (m^2/g)		
		600°C	700°C	800°C
Sol gel	CuFe_2O_4	8	-	1.69
Coprécipitation (Cop NH)	CuFe_2O_4	4	-	0.35
Coprécipitation (Cop Na)	CuFe_2O_4	-	-	-
Coprécipitation avec dopage	$\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6	-	0.97
	$\text{Mg}_{0.06}\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7	-	-

Tableau II-2: Surfaces BET des catalyseurs CuFe_2O_4 et $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02, 0.06$).

A partir des résultats de ce tableau, on remarque que :

- Les airs spécifiques de nos oxydes varient avec (i) la température de calcination (ii) la méthode de préparation et (iii) la composition des solides :
- La surface spécifique des catalyseurs diminue quand la température de calcination passe de 600 à 800°C en raison d'une contraction des particules du catalyseur.

- La plus grande surface spécifique des catalyseurs non dopés (CuFe_2O_4) est obtenue par la méthode sol-gel. On peut conclure que la méthode de préparation influe fortement sur les propriétés texturales du catalyseur.
- La substitution partielle du cuivre par le magnésium (2 et 6% en Mg), augmente légèrement les surfaces BET des catalyseurs. Cependant ces dernières augmentent quand la teneur en Mg passe de $x=0$, 0.02 et 0.06.

Conclusion

Les différentes techniques physico-chimiques montrent que la méthode de préparation est un facteur influant sur les propriétés structurales et texturales du spinelle.

- La diffraction des rayons X a montré que, quelles que soient la méthode de préparation (sol-gel, cop NH et cop Na) et la température de calcination étudiées, on retrouve dans tous les solides les trois phases cristallines: le spinelle CuFe_2O_4 (tétragonale), l'oxyde de cuivre CuO et l'oxyde de fer Fe_2O_3 , aussi la phase spinelle MgFe_2O_4 dans les solides dopés par le magnésium.

- L'analyse par IR-TF de nos solides confirme les résultats trouvés par DRX. En effet, la formation du spinelle est vérifiée par la présence des bandes caractéristiques situées à 400 et 570cm^{-1} correspondantes aux vibrations de valence métal-oxygène des sites octaédriques et tétraédriques.

- L'analyse thermogravimétrique indique que les précurseurs Cu-Fe et Mg-Cu-Fe présentent une perte de masse différente. Le composé préparé par la méthode sol gel est le plus stable thermiquement.

- La mesure des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les surfaces diminuent lorsque la température de calcination augmente, et la plus grande surface du catalyseur CuFe_2O_4 est obtenue par la méthode sol-gel. Le dopage du spinelle CuFe_2O_4 par 2% et 6% en Mg, augmente légèrement la surface spécifique.

Références Bibliographiques

- [1] J. et R. Pâris, « les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide », Colloque du CNRS, (1964) 100.
- [2] J. Livage, *Verres et Céramiques*, 6-7 (1994) 23.
- [3] E.F. Vansant, P.van Der Voort et K.C.Vrancken, *Stud. Surf. Sci. and Catal*, 93 (1995).
- [4] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak et M. Ziolk, *Appl. Catal. A. General*, 303(2006) 121.
- [5] S. P. Jiang, *Mat. Eng. A*, 418 (2006)199.
- [6] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schnetter, *J. Catal.*, 21 (1977) 277.
- [7] P.K. Gallagher et D.W. Johnson, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 283.
- [8] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Std*, 56 (1956) 289.
- [9] P.K. Gallagher, *Mat. Res. Bull*, 3 (1967) 225.
- [10] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal. A.General*, 279 (2005) 59.
- [11] K.S. Mazdidasni, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 63 (1984) 591.
- [12] L.B. Sis et G.P. Wirtz, *J. Appl. Phys*, 44 (1973) 55-53.
- [13] B.E. Gushee, L. Katz et R. Ward, *J. Am.Chem. Soc.*,79 (1957) 56-01.
- [14] C.D. Chandler, C. Roger et J.M. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 12-05.
- [15] H.Yang, J.Yana, Z.Lua, X.Chenga, Y.Tanga, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 715–719.
- [16] k.S.Kang,C.H.Kim, W.C.Cho, k.k.bae, S.W.Woo, C.S.Park, *International Journal of Hydrogen Energy* 33(2008)45-68.

- [17] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J.Z. Jiang, Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 11–08.
- [18] R.Kalai Selvan, C.O. Augustin, L. John Berchmans, R. Saraswathi, Combustion synthesis of CuFe_2O_4 , *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 41–54.
- [19] J. E. Tasca, C.E. Quincoces, A. Lavat, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, Preparation and characterization of CuFe_2O_4 bulk catalysts, *Ceram. Int.* (2010).
- [20] N.H. Li, S.L. Lo, C.Y. Hu, C.H. Hsieh, C.L. Chen, *Journal of Hazardous Materials* (2011).
- [21] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Current Applied Physics* 11 (2011) 101-108.
- [22] W.M. Shaheen, A.A. Ali, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 10-73.
- [23] N. Ma, Y. Yue, W. Hua, Z. Gao, *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 39–47
- [24] V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy, J.P. Coutures, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 32-99.
- [25] S. Naunsing, S. Ninmuang, W. Jarernboon, S. Maensiri, S. Seraphin, *Mater. Sci. Eng. B* 131 (2006), 147.
- [26] S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, J. Khemprasit, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006), 578.
- [27] S. Maensiri, M. Sangmanee, A. Wiengmoon, *Nanoscale Res Lett* 4 (2009), 22–221
- [28] R.K. Selvan, C.O. Augustin, L.B. Berchmans, R. Sarawathi, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003), 41.
- [29] Z. Huang, Y. Zhu, S. Wang, G. Yin, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006), 19-31.
- [30] A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, *J. of Alloys and Compounds.*, 462 (2008), 142-146.
- [31] N.M. Deraz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 (2008), 212–222.
- [32] J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999), 40-63.

[33] N.N. Greenwood, *Ionic Crystal Lattice Defects and Non-Stoichiometry*, Butterworths, London, 1968.

Chapitre III

Réactivité

des catalyseurs

Introduction

La combustion de l'éthanol a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tels que la nature du système catalytique et les conditions de réaction. Cette étude a permis de déterminer et de comparer les propriétés physico-chimiques de nos catalyseurs de type spinelle CuFe_2O_4 non dopés (préparés par différentes méthodes : méthode de co-précipitation avec deux agents précipitants (NaOH et NH_4OH) et méthode sol-gel) et de type spinelle $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopé par le magnésium.

Dans ce chapitre, nous exposons les différents résultats concernant la réactivité catalytique de nos systèmes spinelles dopés et non dopés utilisés dans la réaction de combustion de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$). Cette dernière s'effectue en fonction de plusieurs paramètres:

- La température de réaction.
- Les méthodes de préparation.
- La température de calcination du solide.
- La composition du solide.

III-1 Conditions opératoires et méthodes de calcul

III-1.1 Conditions opératoires:

La réaction de combustion de l'éthanol, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, a été réalisée dans un réacteur tubulaire sur des échantillons calcinés, dans les conditions opératoires regroupées dans le **tableau III-1**.

Température de réaction (°C)	150-475
Température de calcination (°C)	600 -800
Composition du mélange réactionnel : rapport $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{O}_2 : \text{N}_2$.	1 :20.8 :78.2.
Débit volumique total (l/h)	100 ml/mn
Masse de catalyseur (mg)	200
Pression (atm)	1

Tableau III-1: Conditions opératoires.

III-1.2 Méthodes de calcul:

Les produits de la réaction ainsi que les réactifs sont analysés par chromatographie en phase gazeuse dans un chromatographe de type “Perkin Elmer” GC Clarus 500, piloté par un ordinateur permettant d’analyser et d’enregistrer les résultats obtenus.

La conversion de l’éthanol (Conv C₂H₅OH) est déterminée par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{Conv C}_2\text{H}_5\text{OH}(\%) &= \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}} - n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{sortant}}}{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}}} * 100 \\ &= \frac{S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}} - S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{sortant}}}{S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}}} * 100 \end{aligned}$$

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}}$ = le nombre de moles de C₂H₅OH introduit (avant réaction).

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{sortant}}$ = le nombre de moles de C₂H₅OH restant (n’ayant pas réagi).

$S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{entrant}}$ = aires (surface du pic de l’éthanol) analysées par CPG pour C₂H₅OH introduit

$S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{sortant}}$ = aires (surface du pic de l’éthanol) analysées par CPG pour C₂H₅OH restant.

Essai à blanc : le réactif est analysé avant son passage par le réacteur.

- Dans notre cas, nous utilisons le système FID (CPG). C’est un système qui ne permet pas la détection de CO₂. Par conséquent, la sélectivité d’un catalyseur pour un produit formé ne peut être déterminée.
- Les produits secondaires formés au cours de la réaction sont l’acétaldéhyde, le formaldéhyde et l’acide formique.

III-2 Résultats et discussion

La réactivité catalytique de nos systèmes CuFe₂O₄ non dopé et préparé par co-précipitation (cop), co-précipitation1 (cop1) et sol-gel et Mg_xCu_{1-x}Fe₂O₄ dopé, a été étudiée dans la réaction de combustion de l’éthanol en faisant varier différents paramètres.

III-2.1 Influence de la température de réaction :

Les figures III-1.1-III-1-3 présentent l'effet de la température de réaction sur la conversion de l'éthanol utilisant les catalyseurs préparés par différentes méthodes et calcinés à 600, 700 et 800°C. La réaction a été effectuée dans la gamme de température 150-475°C avec une montée en température de 5°C/min.

D'après ces figures, il est à noter que :

- ✓ Quelque soit la méthode de préparation la conversion d'éthanol augmente quand la température de réaction augmente.
- ✓ A 150°C, nous observons une très faible conversion d'éthanol pour tous les solides (0.72 et 8.14%) quelle que soit la température de calcination.
- ✓ Pour tous les solides calcinés à 600°C, la conversion de l'éthanol passe par trois zones : dans la première zone entre 150°C et 225°C (ou 275°C), la conversion de l'éthanol augmente légèrement (0.75 et 50.09%). Dans la deuxième zone, la conversion de l'éthanol accroît rapidement pour atteindre 92.6% et 85.53% respectivement pour les solides obtenus via sol-gel et co-précipitation (cop NH) quand la température passe à 250°C. Pour les solides obtenus via sol-gel et coprécipitation (cop Na), la conversion atteint 95.48% quand la température passe à 300°C. La troisième zone est caractérisée par un palier où la valeur de la conversion d'éthanol arrive à 99.99 % à 275°C (la méthode sol gel), 99.96% à 300°C (co-précipitation (cop NH)) et de 99.98% à 325 °C (coprécipitation (cop Na)). Contrairement, les solides calcinés à 700 et 800°C (cop NH), généralement la conversion de l'éthanol accroît significativement et d'une façon continue (entre 0.80 et 99.92%).

La bonne performance catalytique des catalyseurs à basses températures est assurée par la présence des spinelles tétragonale [1]. La variation de conversion de l'éthanol en fonction de la température peut être expliquée par la décomposition et la réduction de la phase initiale du spinelle lors de l'augmentation de la température en les sites actifs [2].

Généralement, les COV oxygéné (comme l'éthanol) peuvent être adsorbé largement sur la surface du catalyseur et réagir l'un sur l'autre avec l'oxygène du solide. Les interactions entre l'atome d'hydrogène de l'éthanol avec l'atome d'oxygène de la surface du catalyseur (dans ce

cas O₂ du spinelle) jouent un rôle très important dans l'activation catalytique de l'éthanol lui-même [3].

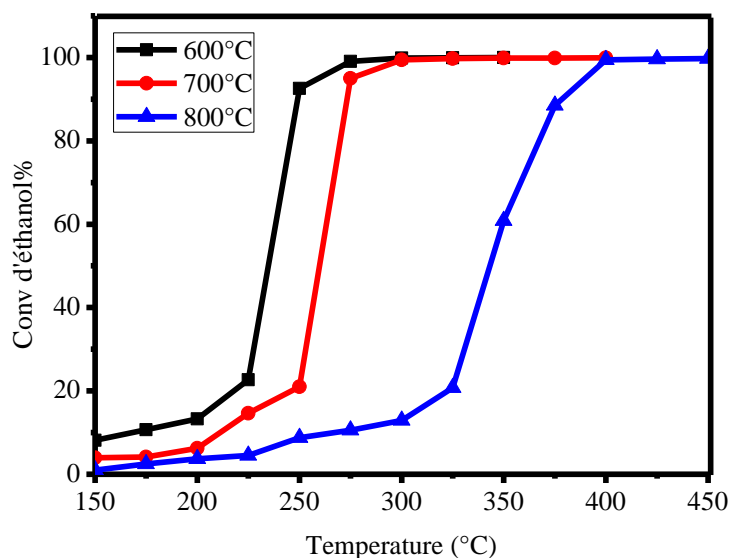


Figure III-1.1 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction sur le solide CuFe₂O₄ (sol-gel).

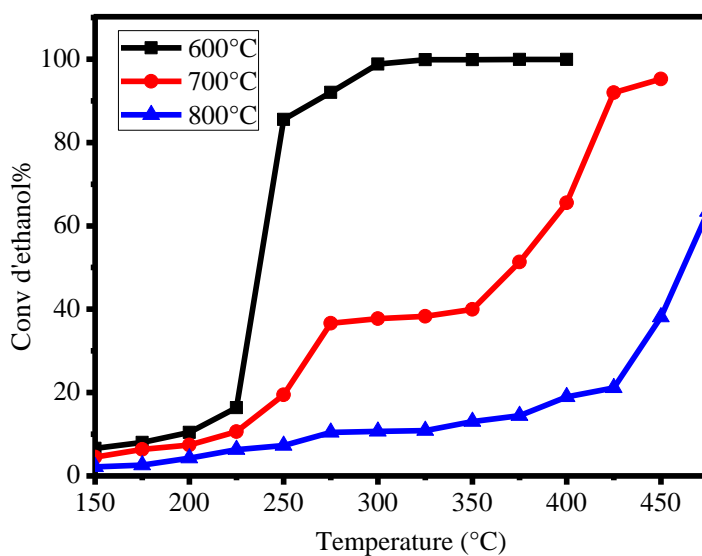


Figure III-1.2 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction sur le solide CuFe₂O₄ (cop NH).

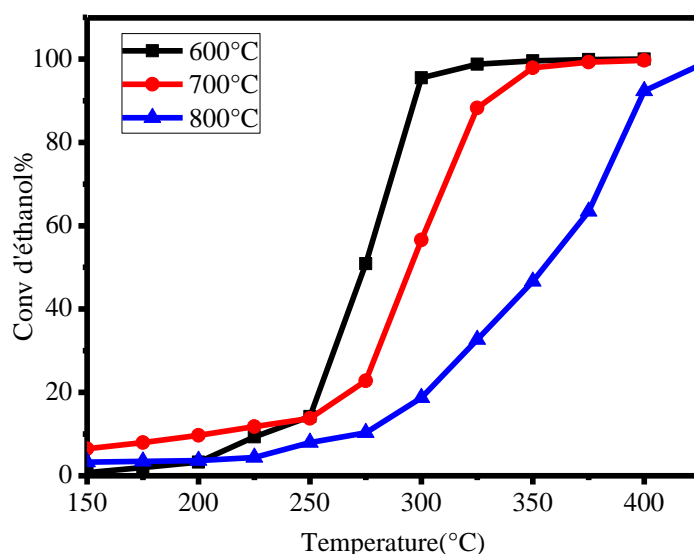


Figure III-1.3 : Variation de conversion de l'éthanol en fonction de la température de réaction sur le solide CuFe_2O_4 (cop Na).

III-2.2 Influence de la température de calcination et de la méthode de préparation :

L'étude de l'influence de la température de calcination (T_c) et la méthode de préparation, sur les propriétés catalytiques de nos matériaux calcinés à 600, 700 et 800°C, a été effectuée à la température de réaction (T_r) de 275°C.

Les résultats de la variation de conversion de l'éthanol en fonction de la température de calcination (T_c) et la méthode de préparation sont illustrés dans la figure III-2.

D'après La figure III-2, nous constatons que le comportement catalytique de notre solide est très influencé par la température de calcination du catalyseur et la méthode de synthèse.

Pour l'ensemble des échantillons testés, l'activité catalytique diminue quand la température de calcination augmente. En effet, l'échantillon calciné à 600°C conduit à de meilleures performances catalytiques par rapport à ceux calcinés à 700 et 800°C, quelle que soit sa méthode de préparation.

Le solide CuFe_2O_4 préparé par la méthode sol-gel, présente une meilleure conversion de l'éthanol. Elle varie de 10.99%, 93.98% et 99.04% respectivement à $T_c = 800, 700$ et 600°C pour une $T_r = 275^\circ\text{C}$. Ceci peut s'expliquer par :

- ✓ Comparable aux autres catalyseurs, la surface BET de ces solides est un peu plus grande. Cette dernière diminue (chapitre II) quand la température de calcination augmente.
- ✓ La haute conversion est probablement liée à la présence de petites particules à l'échelle nanométrique avec une morphologie irrégulière et la bonne distribution des sites métalliques actifs à la surface du catalyseur préparé par sol gel [1].

Cependant, pour les solides préparés par la méthode de cop NH, nous observons une faible conversion de l'éthanol pour les échantillons calciné à 700°C (36.6%) et à 800°C (10.45%). Contrairement, une forte conversion (92.05%) est constatée à 600°C. La faible conversion de l'éthanol peut être interprétée par une incorporation progressive de CuO dans la structure des solides types spinelle observée par DRX (chapitre II). Cette incorporation augmente les interactions entre les espèces Cu^{2+} et le reste de la structure, ce qui retarde la réduction de l'échantillon [4].

Les solides préparés par la méthode de cop Na, présentent une plus faible conversion (10.33% à 800°C, 22.81% à 700°C, 50.90% à 600°C) comparée à la méthode coprécipitation.

Cette distinction peut être interprétée par la différence de la morphologie entre les deux solides. D'après ce résultat, on peut conclure que le changement de l'agent précipitant dans la synthèse par co-précipitation influe sur les propriétés du catalyseur et de là sur la performance catalytique dans la réaction de combustion de l'éthanol

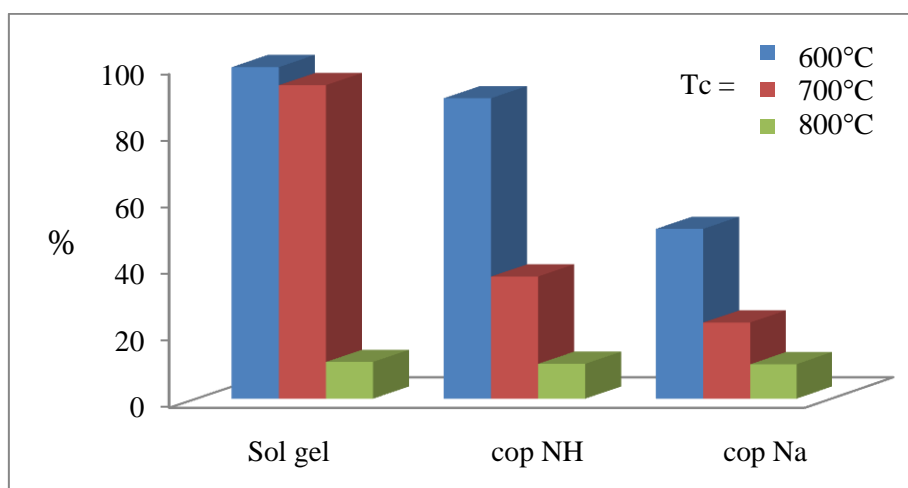


Figure III-2 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction Tc et de la méthode de synthèse à Tr= 275°C sur le solide CuFe_2O_4 .

II-2.3 Influence du dopage et de la teneur en magnésium :

Afin de déterminer l'effet du dopage de notre catalyseur par le magnésium, sur la performance de nos solides synthétisés par la méthode co-précipitation, les solides calcinés à 600 et 800°C sont testés aux différentes températures de réaction 200, 275 et 350°C.

Les résultats de cette étude donnent la figure III-3, représentant la variation de la conversion de l'éthanol en fonction de la teneur en magnésium à 200°C, 275°C et 350°C sur le solide $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.02$ et 0.06) calciné à 600°C et 800°C.

A partir des résultats illustrés dans cette figure, on constate que :

- ✓ Les solides dopés en magnésium sont actifs dans la réaction de combustion de l'éthanol. La substitution partielle du cuivre par le magnésium (2%,6% en Mg), améliore les performances catalytiques. Cette différence de conversions de l'éthanol donnée par le solide $CuFe_2O_4$ non dopé et les solides $Mg_{0.02}Cu_{0.98}Fe_2O_4$, $Mg_{0.6}Cu_{0.94}Fe_2O_4$ peut être expliquée par l'augmentation de la surface BET des solides dopés (voir tableau II.2, chapitre II).
- ✓ L'addition du magnésium conduit à une très forte augmentation de la conversion de l'éthanol sur les catalyseurs calcinés à 800°C (13.04% à $x=0$, 88.27% à $x=0.02$, 92.02% à $x=0.06$ à $Tr=350^\circ C$). Contrairement, elle augmente de façon très faible pour les catalyseurs calcinés à 600°C (98.82% à $x=0$, 99.51% à $x=0.02$, 99.71% à $x=0.06$ à $Tr=350^\circ C$). D'après l'analyse DRX, ce résultat peut être attribué à la présence du pic caractéristique du spinelle $MgFe_2O_4$, calciné à 800°C, qui est absent dans le solide calciné à 600°C.
- ✓ Quelle que soit la température de réaction et la température de calcination la conversion de l'éthanol augmente quand la teneur en Mg (x) augmente.

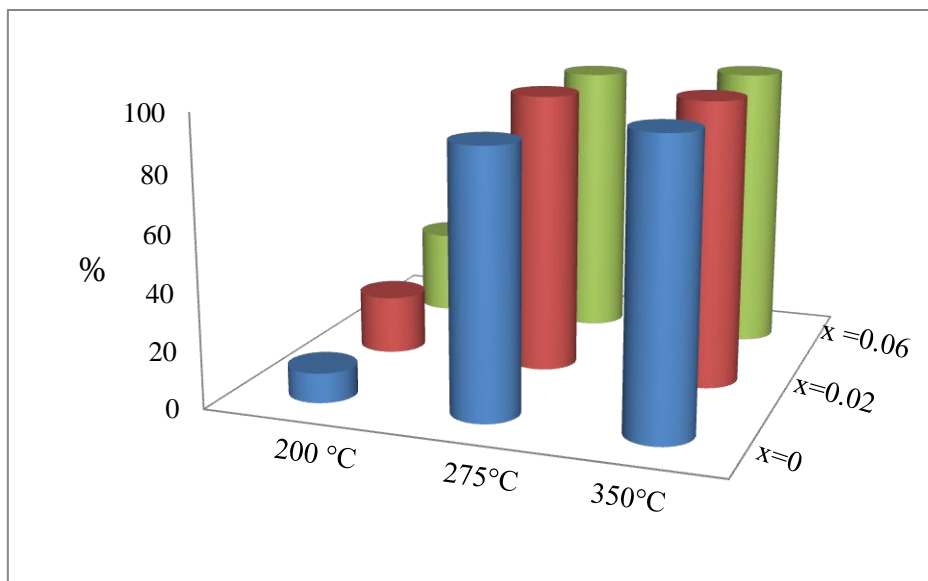


Figure III- 3.1: Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de la teneur en Mg à Tr=200°C, 275°C et 350°C sur le solide $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ calciné à 600°C.

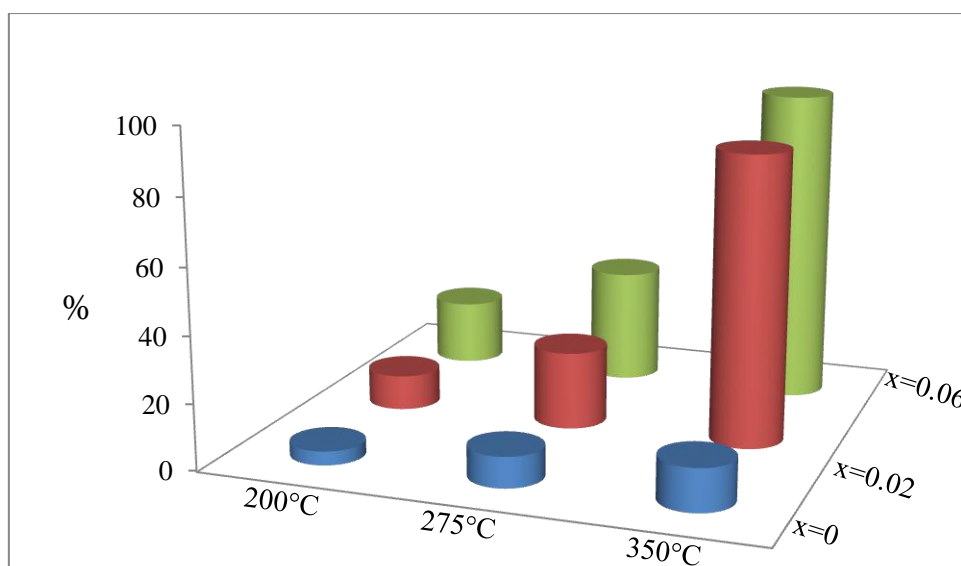


Figure III-3.2 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction de la teneur en Mg à Tr=200°C, 275°C et 350°C sur le solide $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ calciné à 800°C.

III-2.4 La stabilité du catalyseur en fonction du temps :

Les courbes illustrées sur la figure III-4, représentent la variation de la conversion de l'éthanol en fonction du temps, des solides CuFe_2O_4 préparés par la méthode sol-gel, co-précipitation NH et co-précipitation Na ainsi que les solides $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02$, $x=0.06$) et calcinés à 600°C , pour une température de réaction de 275°C .

La figure III-4, montre que pour tous les solides, les conversions restent quasiment constantes pendant toute la durée de la réaction indiquant une assez bonne stabilité des surfaces catalytiques.

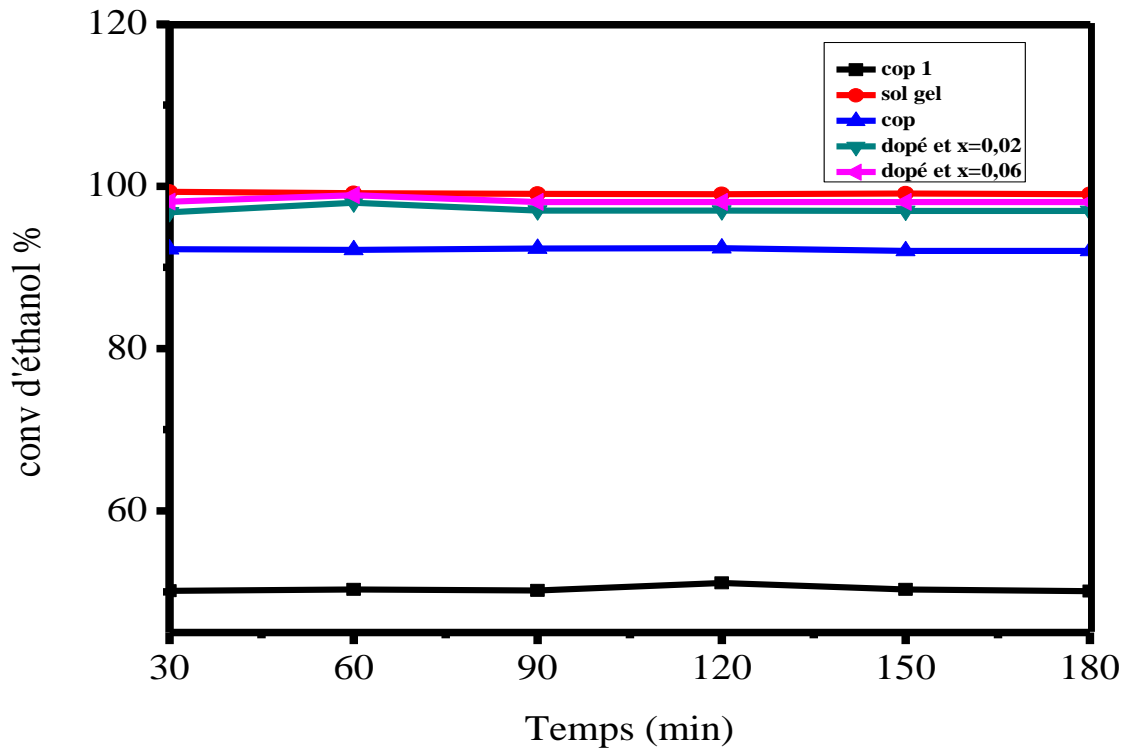


Figure III-4 : Variation de la conversion de l'éthanol en fonction du temps pour les catalyseurs dopés et non dopés, préparés par différentes méthodes, avec $T_c=600^\circ\text{C}$ et $T_r=275^\circ\text{C}$.

Conclusion

Les principaux résultats tirés de cette étude sont :

Tous les catalyseurs CuFe_2O_4 dopés en magnésium et non dopé sont très actifs dans la réaction de la combustion de l'éthanol.

- Les performances catalytiques des solides CuFe_2O_4 calcinés à 600, 700 et 800°C s'améliorent quand la température de réaction augmente. Ceci peut être expliqué par la réduction partielle de la phase spinelle en sites actifs.
- L'activité catalytique des matériaux CuFe_2O_4 préparés par différentes méthodes diminue avec l'augmentation de la température de calcination. Les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel donnent la meilleure activité catalytique.
- Les catalyseurs dopés $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02, 0.06$) présentent une bonne performance catalytique. Cette dernière accroît avec l'augmentation de la teneur en magnésium.
- L'ensemble des catalyseurs présentent une bonne stabilité de conversion de l'éthanol pendant toute la durée de la réaction catalytique.
- La mesure des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les surfaces diminuent quand la température de calcination augmente et la plus grande surface BET du catalyseur CuFe_2O_4 est obtenue par sol-gel. Le dopage du spinelle CuFe_2O_4 par 2% et 6% en Mg, augmente légèrement la surface spécifique dans le cas de la synthèse par co-précipitation.

Références Bibliographiques

- [1] J. E. Tasca, C.E. Quincoces, A. Lavat, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, Preparation and characterization of CuFe_2O_4 bulk catalysts, *Ceram. Int.* (2010).
- [2] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, C.V. Teixeira, M. Dimitrov, M. Linden, C. Minchev, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 209–218.
- [3] R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197 (2003) 147–155.
- [4] D. Kaddeche thèse de magister, université Houari Boumediene-Algerie (2007).

Conclusion

générale

Conclusion générale

En but de développer les matériaux catalytiques utilisés dans la combustion de l'éthanol et augmenter leurs activités et leurs sélectivités, nous nous sommes intéressés aux solides moins coûteux et plus actifs dans cette réaction : les catalyseurs massiques de structure spinelle à base d'éléments de transition. Notre choix s'est porté sur le spinelle à base de fer CuFe_2O_4 .

Dans ce travail, nous avons synthétisé deux systèmes catalytiques de structures spinelles à savoir:

1- CuFe_2O_4 préparés par trois méthodes : co-précipitation (Agent précipitant : NH_4OH), co-précipitation1 (Agent précipitant : NaOH) et sol-gel et calcinés à 600, 700 et 800°C.

2- $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.02, 0.06$) préparés par la méthode de co-précipitation et calcinés à 600 et 800°C.

Les solides ainsi obtenus sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telles que: la diffraction des rayons X (DRX) avant le teste catalytique, l'analyse thermo gravimétrique (ATG-TG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et la mesure des aires spécifiques (BET).

Le comportement catalytique de ces matériaux a été évalué dans la réaction de combustion de l'éthanol. Les tests de réactivité ont été étudiés dans le domaine de température $T_r = 150-475^\circ\text{C}$ avec un rapport $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 20.8 : 78.2$.

Les principales conclusions tirées de cette étude sont:

* La diffraction des rayons X montre la formation de la structure spinelle **CuFe_2O_4 tétragonale** avec la présence de l'oxyde de fer (**Fe_2O_3**) et l'oxyde de cuivre (**CuO**) pour les solides non dopés et préparés par différentes méthodes (sol gel, co-précipitation, co-précipitation1) et calcinés à 600, 700 et 800°C. Aussi, la DRX montre la présence des trois phases précédentes en plus la phase de **MgFe_2O_4 (cubique)**, pour les solides dopés à 2% et 6% en magnésium et calcinés à 600 et 800°C (MgFe_2O_4 pour les solides calcinés à 800°C). Les solides obtenus sont bien cristallisés et leur degré de cristallinité augmente quand la température de calcination passe de 600 à 800°C.

Conclusion générale

* L'analyse thermogravimétrique (ATG-TG) des précurseurs de nos catalyseurs, effectuée dans le domaine de température 50-800°C, a permis de conclure que les précurseurs de composition Cu-Fe sont stables thermiquement à partir de 400°C et les précurseur de Mg-Cu-Fe sont stables a partir de 600°C. Parallèlement, cette technique de caractérisation a montré une meilleure stabilité thermique pour les solides Cu-Fe préparés par sol-gel par rapport à ceux préparés par les deux autres méthodes (co-précipitation NH et co-précipitation Na).

* L'analyse par IR-TF de ces solides a confirmé la présence des bandes caractéristiques du spinelle situées entre 400 et 570 cm^{-1} , correspondantes aux vibrations métal- oxygène M-O (M= Fe, Cu, Mg) des sites octaédriques et tétraédriques.

* Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont faibles (**0.35-8.33 m^2/g**). Elles dépendent de la température de calcination et de la méthode de préparation. La substitution partielle de Cu par Mg dans le catalyseur CuFe_2O_4 augmente légèrement l'aire spécifique de ce solide.

Nos catalyseurs ainsi préparés donnent une excellence performance catalytique dans la réaction de combustion de l'éthanol. La variation de l'activité catalytique dépend de la méthode de préparation, de la température de calcination et de la composition de l'échantillon.

* La conversion de l'éthanol obtenue par les catalyseurs CuFe_2O_4 , préparés par différentes méthodes et calcinés à 600, 700 et 800°C, croît avec l'augmentation de la température de réaction de combustion. Ce qui peut être attribué à la réduction de la phase spinelle en sites actifs.

* Les méthodes de préparation et la température de calcination des solides CuFe_2O_4 ont influencé l'activité catalytique. En effet, la conversion de l'éthanol diminue quand la température de calcination passe de 600 à 800°C pour tous les solides. De plus, les catalyseurs préparés par sol-gel présentent la plus haute conversion de l'éthanol par rapport aux autres catalyseurs. En effet, la meilleure activité catalytique à $T_r=275^\circ\text{C}$ et $T_c=600^\circ\text{C}$ est de **99.04%** est observée dans le cas du catalyseur préparé par **sol-gel**.

* Les catalyseurs dopés à 2 et 6% en magnésium ($\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.098}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_2\text{O}_4$) et calcinés à 800°C présentent une meilleure conversion de l'éthanol par rapport à ceux calcinés à 600°C. Ceci est lié à la présence du spinelle

Conclusion générale

MgFe₂O₄ dans les échantillons calcinés à 800°C. Aussi, la conversion de l'éthanol augmente avec l'augmentation de la teneur en magnésium.

* Tous nos solides sont stable thermiquement au cours du test catalytique.

Annexes

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés, ainsi que les différentes techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de ces solides. Nous terminerons par un descriptif de l'appareillage employé pour la réalisation de la réaction de combustion d'éthanol et les conditions opératoires suivies pour les mesures d'activité.

A.1 Méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés

On note :

$m_{\text{métal}}$: masse de l'élément introduit (Mg, Cu, Fe).

$M_{\text{métal}}$: masse molaire de l'élément introduit (Mg, Cu, Fe).

$n_{\text{métal}}$: nombre de mole de l'élément introduit (Mg, Cu, Fe).

m_{cat} : masse du catalyseur à préparer.

M_{cat} : masse molaire du catalyseur.

m_{sel} : masse du sel $M(\text{NO}_3)_n, \text{mH}_2\text{O}$.

M_{sel} : masse molaire du sel $M(\text{NO}_3)_n, \text{mH}_2\text{O}$.

$$m_{\text{métal}} = (m_{\text{cat}} * M_{\text{métal}} * n_{\text{métal}}) / M_{\text{cat}}$$

$$m_{\text{sel}} = (m_{\text{métal}} * M_{\text{sel}}) / M_{\text{métal}}$$

Exemple de calcul pour 5g de catalyseur :

$m_{\text{cat}} = 5\text{g}$, $M_{\text{Fe}} = 55.84\text{g/mol}$, $M_{\text{Mg}} = 24.305\text{ g/mole}$, $M_{\text{Cu}} = 63.54\text{g/mol}$.

Les résultats regroupés dans le tableau A-1.

Catalyseurs	Masse(g)		
	$m_{\text{sel(Fe)}}$	$m_{\text{sel(Cu)}}$	$m_{\text{sel(Mg)}}$
CuFe_2O_4	16.85	5.01	-
$\text{Mg}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_2\text{O}_4$	16.92	4.82	0.10
$\text{Mg}_{0.06}\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17.00	4.79	0.31

Tableau A-1: Masses des nitrates utilisées.

A.2 Techniques de caractérisation utilisées

A.2-1 Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique qui sert à déterminer la composition d'un matériau et sa structure moléculaire et cristalline. Dans notre cas, des informations sur la nature des différentes phases ainsi que leurs degrés de cristallinité sont données à l'aide de cette technique.

A.2-1-1 Principe d'analyse:

Les échantillons solides sont finement broyés et placés sur un porte échantillon adéquat, ce dernier est soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines. Il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance inter réticulaire (distance séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin), cette relation est régie par la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1710 fonctionnant avec une anticathode en cuivre ($\text{Cu } \alpha = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les positions et les intensités des pics observés sont comparées aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data).

A.2-1-2 Conditions d'analyse:

-Diffractomètre système: PW 1710.

- Anti cathode de cuivre: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

- Angle de balayage: $2^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$.
- Taille du pas 2θ : 0.2° .
- Temps du pas t : 1s.

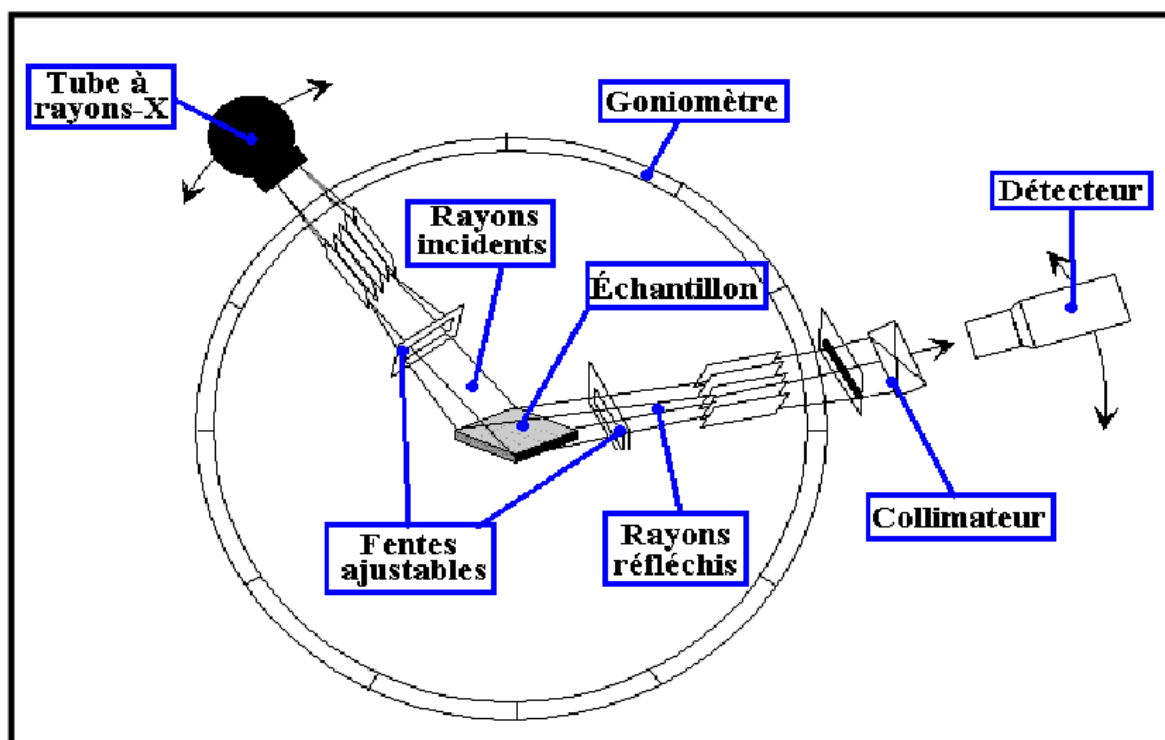


Figure A-1: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

A.2-2 Analyse thermogravimétrique (ATG):

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masses des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C .

A.2-2-1 Appareillage et mode opératoire:

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre de marque SETARAM, Labsys TM TG-DTA12. L'échantillon de masse 25mg a été analysé dans la gamme de température entre 25 et 900°C .

A.2-3 Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF):

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

A.2-3-1 Principe d'analyse:

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau.

La Figure A-2 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

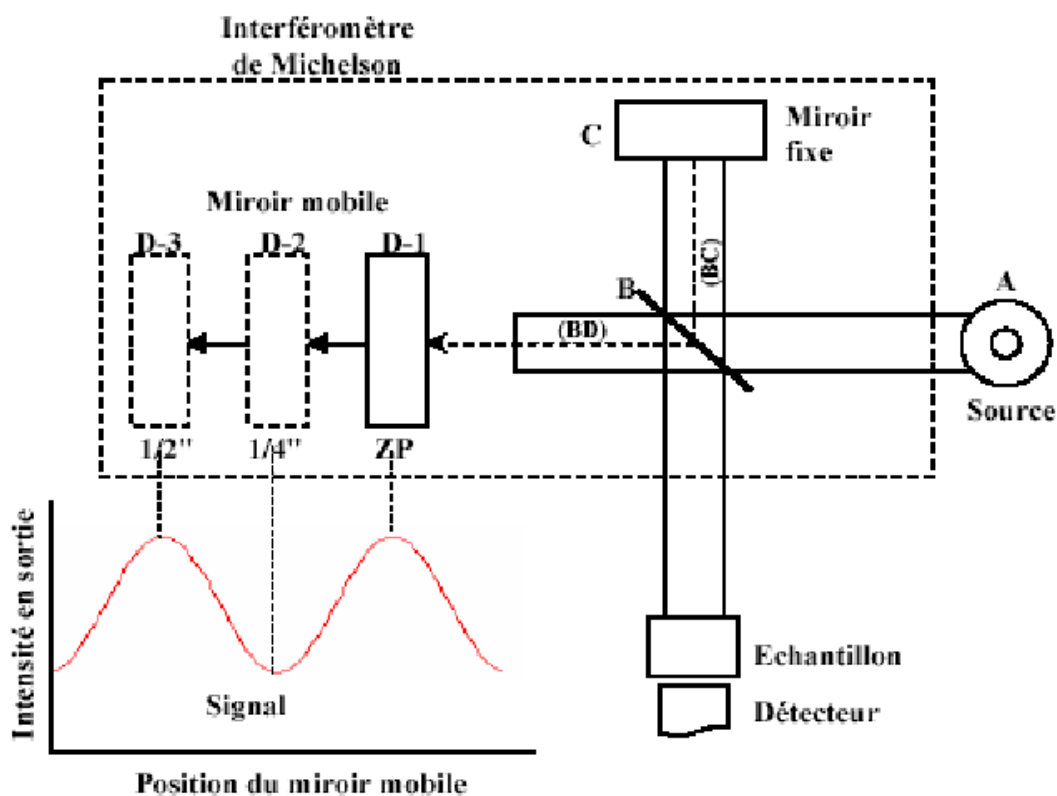


Figure A-2: Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.

Le signal du détecteur apparaît comme un interfero-gramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interfero-gramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

A.2-3-2 Appareillage et mode opératoire:

L'analyse par FTIR de nos solides préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier type NICOLET 560-FTIR, avec un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2cm^{-1} . La gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastilles contenant 2 mg de produit et 150 mg de KBr.

A.2-4 Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET:

La surface spécifique (m^2/g) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à

(-196°C) selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [1].

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) P}{v_m C P_0}$$

P: Pression d'adsorption à l'équilibre.

P₀: Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.

V: Volume molaire de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m: Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire.

C: Constante reliée au gaz adsorbé.

En traçant P/ V(P₀-P) en fonction de P/P₀, on obtient une droite pour un rapport de pression P/P₀ compris entre 0.05 et 0.35. La pente de la droite 1/V_m permet de déterminer la valeur de V_m. Connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation [2]:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = V_m \cdot N \cdot \sigma / 22414$$

σ: Surface de la section moyenne d'une molécule d'azote (σ=16.2 Å² pour N₂ à -196°C).

V: Volume molaire (22414 cm³) dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atm).

N : Nombre d'Avogadro (6,023.1023).

A.2-4-1 Appareillage et conditions opératoires:

Les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité ont été réalisées dans un appareil automatique de type Micromeritics ASAP 200/2010. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C (77K). Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 100°C (373K) pendant 22h.

A.3 Test catalytique

A.3-1 Description du montage du test catalytique :

La figure A-3 donne un schéma détaillé du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides dans la réaction de combustion de l'éthanol.

Il est constitué de :

- Un réacteur tubulaire en pyrex disposé verticalement à l'intérieur du four en position coaxial de manière à situer le catalyseur au milieu du four, il est muni d'un disque fritté sur lequel est déposé le catalyseur
- Une arrivée d'hydrogène (H_2) ou d'azote (N_2) muni d'une micro -vanne.
- Un saturateur plongeant dans un bain de glace.
- Un four muni d'un programmateur de température (chauffage du réacteur).
- Une sortie vers le chromatographe.
- Deux débitmètres (contrôle du débit).
- Un chromatographe en phase gazeuse.
- PC.

L'analyse chromatographique est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de type « Perkin Elmer » GC Clarus 500.

La détection et la quantification des réactifs et des produits présents pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement.

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne carboxene-1000 (longueur 15m, diamètre 1/8 pouce (inch)) contenant un tamis moléculaire de 60/80 mesh. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) dont le principe consiste à mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone.

La réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. Les gaz vecteurs utilisés sont l'azote (15ml/min).

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes:

- Température du détecteur : 200°C.
- Température de l'injection : 230°C.
- Température d'analyse : 100°C.
- Le temps total d'analyse : 5min.

Il est donc nécessaire d'étalonner les réponses du détecteur pour les différents produits que nous souhaitons quantifiés. Les temps de rétention observés sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau A-2).

Produit	Temps de rétention (min)
Ethanol	1.42
Acétaldéhyde	0.96
Formaldéhyde	0.985
Acide formique	1.24

Tableau A-2: Temps de rétention des produits analysés par CPG.

Les relations utilisées pour le calcul des conversions de l'éthanol, sont celles illustrées dans le chapitre III.

Référence bibliographique

[1] S. Brunauer, P.H. Emmet and Teller, J. Amer.Chem.Soc, 60 (1938) 309.

[2] B. Imelik and J.C.Védrine, « Les techniques physiques d'étude des catalyseurs »,
(Ed. Technip), (Paris) France, 1988.