

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARIBOUMEDIENE»
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par : M^{me} OUALI née GUESSIS HAFIDA

Thème

***L'oxydation des composés organiques
volatils sur des catalyseurs à base de
manganèse et/ou de cérium***

Soutenu publiquement le: 08 / 07 /2012, devant le jury composé de:

M^{me}-A. BARAMA	Professeur	à l'USTHB	Présidente
M^{me}-A. BENAADA	Maitre de Conférences/A	à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mr Y. FOUJIL CHERIF	Maître de Conférences/A	à l'USTHB	Examineur
Mme Z. MERZOUGUI	Maître de Conférences/A	à l'USTHB	Examinatrice
M^r Y. BESSEKHOUD	Maître de Conférences/A	à l'ENV	Invité

REMERCIEMENT

Livre même écrit d'une seule main n'est jamais le travail d'un seul. En premier lieu, nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté, pour terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Madame A. Barama. Que Madame Barama trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueillie dans son laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire de Magister.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame A.BENNAADA, Maître de Conférences A à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience. Je la remercie vivement pour son aide dont elle m'a fait bénéficier tout au long de mon travail.

Je remercie Monsieur Y. Foudil Cherif Maître de Conférences (USTHB), qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame Z. Merzougui Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Y. Bessekhouad Maître de Conférences à l'ENV, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant mon invitation.

J'exprime mes remerciements également à M^r R. Chebout et à M^r R. Benarabaa pour leur aide concernant les analyses.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Mme L. Meddour-Boukhobza et Mme Y. Bellal pour leur soutien moral que j'apprécie beaucoup.

Je ne saurai oublier de remercier Mr A. Djadoun, Professeur à l'USTHB pour sa précieuse aide concernant l'analyse DRX.

Je transmets également mes remerciements chaleureux à mes amies : SAMIRA et HASSIBA pour les bons moments passés ensemble, ainsi qu'à l'ensemble des chercheurs du laboratoire : Nora, Razika, Djamila, Amel, Nacira, Siham, Maha et zina.

*A la mémoire de MON PÈRE,
Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis*

*A MA MÈRE, en reconnaissance de sa patience
Et de son sacrifice,*

A mes BEAUX PARENTS pour leur patience et leur soutien moral,

A mon MARI et à mon cher Fils ABDELMALEK,

A mes sœurs et frères, mes beaux frères,

A toute ma famille

*A toutes mes amies : Ouazna, Hayet, Rym, Wassila, Karima, Soumia,
Nadjet, Meriem, Nadia, Amina, Amel, Hadjer, Malika, Et Samira*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. La pollution atmosphérique	4
II. Les composés organiques volatils	4
II.1.Définition	4
II.2. Provenance des COV	5
II.3.Impact des COV	5
a. Les effets directs	6
b. Les effets indirects	6
II.4. Le traitement des effluents gazeux chargés en COV	6
II.4.1.Traitements récupératifs.....	7
a. L'Adsorption.....	7
b.La condensation	8
II.4.2. Les traitements destructifs.....	8
a. Le traitement biologique.....	8
b. Le traitement thermique	09
b1. Incinération directe.....	10
b2. Incinération récupératrice	10
b3. Incinération régénérative	10
III. LE TOLUENE	11
III.1 Sources et utilisation du toluène	11
III.2 Toxicologie du toluène	12
IV. Les systèmes catalytiques utilisés dans la combustion des COV	12

IV.1. Catalyseurs à base de métaux nobles	12
IV.2. Catalyseurs à base des métaux de transition supportés	13
IV.3. Oxydes mixtes des métaux de transition	15
V. Les catalyseurs à base de manganèse et de cérium	16
V.1. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium CeO_2	16
V.1.1. Propriétés cristallographiques de l'état solide	16
V.1.2. Propriétés oxydo-réductrices de la cérine	17
V.1.3. Les applications de la cérine dans la catalyse	18
V.2. Etude des oxydes de manganèse	19
V.2.1. Structures cristallographiques des oxydes de manganèse	19
V.2.2. Réactivité des oxydes de manganèse	21
V.3. Etude de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	22
V.3.1. Structure et texture des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	22
V.3.2. Les propriétés catalytiques des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	23
V.3.2.1. Effet du rapport molaire Mn/Ce	24
V.3.2.2. Influence de la température de calcination	25
V.3.2.3. Effet du dopage	25
Références bibliographie	27

CHAPITRE –II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II.1. Les différentes méthodes de préparation	31
II.1.1. Méthode de coprécipitation	31
II.1.2. Méthode citrate	32
II.1.3. Méthode imprégnation	32
II.2. Préparation des catalyseurs	33
II.2.1. Préparation des oxydes mixtes massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	33

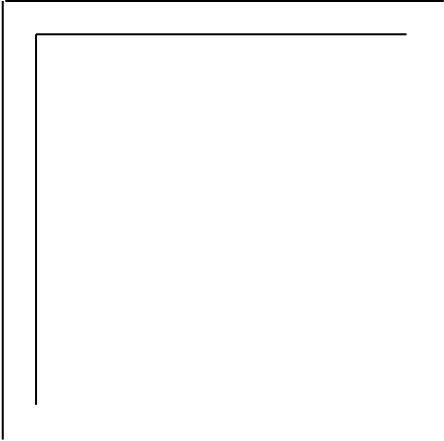
II.2.1.1. Préparation de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ par la méthode de coprécipitation de carbonates	34
II.2.1.2. Préparation par la méthode de coprécipitation rédox	35
II.2.1.3. Préparation de l'oxyde mixte par la méthode de coprécipitation d'hydroxydes	36
II.2.1.4. Préparation de l'oxyde mixte par la méthode citrate.....	37
II.2.2. Préparation des oxydes mixtes supportés $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Mn/CeO_2	38
II.2.2.1. Préparation de Mn/CeO_2	38
II.2.2.2. Préparation de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	39
II.3. Caractérisation des catalyseurs	40
II.3.1. Analyse structurale par Diffraction des rayons X	40
II.3.1.1. Catalyseurs massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	41
II.3.1.2. Les catalyseurs supportés	45
II.3.1.3. Conclusion.....	47
II.3.2. Analyse texturale des solides	47
II.3.2.1. les oxydes massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	47
II.3.2.2. Analyse texturale des solides supportés.....	52
II.3.3. Conclusion	54
Références bibliographie	56

CHAPITRE –III

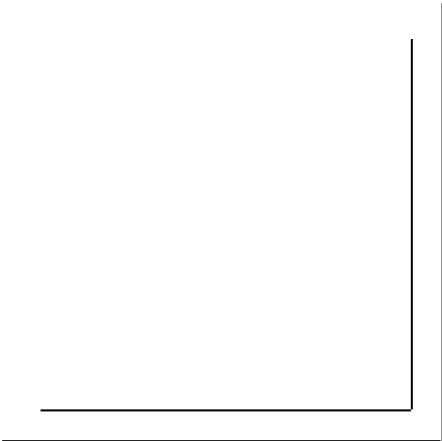
REACTIVITE DES CATALYSEURS

III.1. Conditions expérimentales et méthodes de calcul	58
III.1.1. Conditions expérimentales	58
III.1.2. Méthodes de calcul.....	59
III.2. Performances catalytiques des solides	59
III.2.1. Conversion du toluène en phase homogène	59
III.2.2. Etude de la réaction de combustion du toluène sur les solides massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	60
III.2.2.1. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps	60

III.2.2.2. Etude des performances catalytiques des solides en fonction de la température de réaction	62
✓ Effet de la méthode de préparation.....	62
✓ Effet de la température de calcination.....	65
III.2.3. Etude de la réaction de combustion du toluène sur les solides supportés	70
III.2.3.1. Stabilité des catalyseurs supportés en fonction du temps.....	70
✓ Solides supportés sur alumine	71
III.2.3.2. Influence de la température de réaction.....	72
III.3. Conclusion	74
Références bibliographiques	75



Introduction Générale



La pollution atmosphérique constitue l'une des plus grandes menaces pour l'environnement, elle est causée par la présence en quantité suffisante de substances polluantes dans l'air. Les composés organiques volatils (COV), sous-produits de la pétrochimie et de divers procédés industriels, sont une classe majeure de polluants de l'air ambiant. En plus d'avoir un effet néfaste direct sur les êtres vivants, ils participent de surcroît à la formation d'ozone au niveau du sol [1-3]. Par conséquent, le sujet de l'élimination de cette classe de polluants revêt une importance cruciale et attire beaucoup d'attention comme en témoignent les différents travaux dédiés à ce sujet.

Les composés organiques volatils générés par les procédés industriels sont généralement éliminés par incinération thermique. L'avantage qu'apporte un catalyseur dans l'incinération de composés organiques volatils par rapport à l'incinération thermique traditionnelle est la possibilité de travailler à des températures de fonctionnement beaucoup plus basses (200-400°C au lieu de 1000°C) ce qui permet, de mieux contrôler la sélectivité du procédé d'épuration et d'éviter ainsi la formation de composés indésirables tels que les dioxines, les oxydes d'azote (NO_x) et le monoxyde de carbone (CO) [4].

Parmi les COV, les aromatiques et en particulier le benzène, le toluène et le xylène (BTX) se distinguent par une nocivité particulière due à leur caractère cancérogène pouvant mettre en danger la santé humaine ou causer des dommages à toute matière vivante. Plusieurs types de catalyseurs ont été étudiés pour la combustion catalytique des COV : les métaux nobles supportés [5-7], les oxydes de métaux de transition supportés ou massiques [8-10] et les oxydes mixtes [11,12].

L'oxyde de cérium est connu pour son activité particulière dans les réactions d'oxydation catalytique [13], ce fait est dû à sa capacité de stockage d'oxygène. D'autre part, les oxydes de manganèse sont utilisés comme catalyseurs dans plusieurs processus d'oxydation tels que l'oxydation du méthane [14], du CO [15], ou de différents hydrocarbures [16-18].

Dans le présent travail, la réaction de combustion d'une molécule aromatique qui est le toluène a été étudiée, sur deux types de systèmes catalytiques: les solides massiques MnO_x-CeO₂ synthétisés par différentes méthodes de préparation et calcinés à deux températures de calcination et les solides supportés Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ et

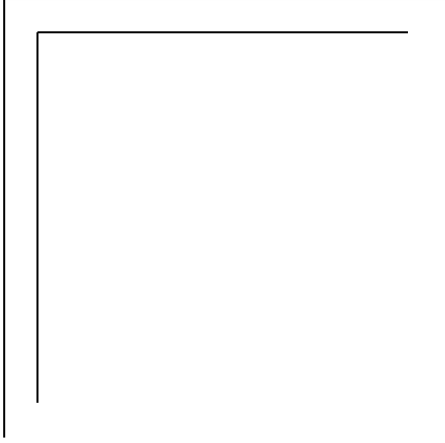
Mn/CeO₂ préparés par imprégnation, avec un rapport molaire Mn/Ce fixe et égale à 1 pour les séries de catalyseurs.

Le mémoire rapportant les principaux résultats obtenus est structuré comme suit :

Dans un premier temps, une analyse bibliographique des propriétés des oxydes purs MnO_x et CeO₂ ainsi que de leurs oxydes mixtes MnO_x-CeO₂ est rapportée (chapitre I). Dans un deuxième temps, les différentes méthodes de préparation sont décrites et les résultats des caractérisations physico-chimiques sont exposés (Chapitre II). Dans le chapitre III, les résultats de la réactivité catalytique des solides dans la combustion du toluène sont présentés.

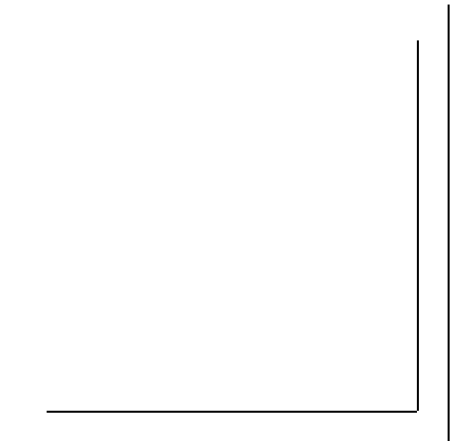
Références Bibliographiques:

1. J.A. Horsley, Catalytica Environmental Report No. E4, Catalytica Studies Division, Mountain View, CA, 1993
2. C.M. Edward, N. Mukhopadhyay, VOC Control: Current Practices and Future Trends, Chemical Engineering Progress, July, 1993.
3. M. McGraph, Appl. Catal. B 5 (1995) N25
4. J. Carpentier, J.F. Lemonier, S. Siffert, H. Laversin, A. Aboukais, Appl. Catal. A: Gen. 234 (2002) 91–101.
5. M. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, Appl. Catal. B: Environ. 26 (2000) 37–46.
6. K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 325–331.
7. K. Okumura, H. Tanaka, M. Niwa, Catal. Lett. 58 (1999) 43–45.
8. P.-O. Larsson, A. Andersson, L.R. Wallenberg, B. Svensson, J. Catal. 163 (1996) 279–293.
9. D. Klissurski, E. Uzunova, K. Yankova, Appl. Catal. A: Gen. 95 (1993) 103–115.
10. S. Scire`, S. Minico`, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Appl. Catal. B: Environ. 40 (2003) 43–49.
11. W.B. Li, W.B. Chu, M. Zhuang, J. Hua, Catal. Today 93 (2004) 205–209.
12. V.R. Choudhary, G.M. Deshmukh, D.P. Mishra, Energy Fuels 19 (2005) 54–63.
13. J. Mooi, P.W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2461
14. R. Cracium, N. Dulamita, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1357
15. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, J. Catal., 78 (1998) 214
16. A. Gandhe, J. Rebello, J.L. Figueiredo, J.B. Fernandes, Appl. Catal. B, 72 (2007) 129
17. M.A. Peluso, E. Pronso, J. Sambeth, H. Tomas, G. Busca, Appl. Catal. B, 78 (2008) 73
18. A.M.T. Silva, R.R.N. Marques, R.M. Quinta-Ferreira, Appl. Catal. B 47 (2004) 269.



Chapitre I

Etude Bibliographique



I. La pollution atmosphérique

Médiatrice entre la Terre et le Cosmos, l'atmosphère modère les flux d'énergie entre le Soleil et la surface terrestre, répartit l'énergie et l'eau des zones où elles sont abondantes vers celles qui sont moins bien pourvues et joue un rôle important dans la régulation du climat. Elle rend la vie possible sur terre, mais les activités humaines menacent de plus en plus son équilibre complexe et fragile en y apportant des composantes additionnelles appelées polluants.

Les polluants atmosphériques sont des substances qui, lorsqu'elles sont présentes dans l'air en quantité suffisante, peuvent mettre en danger la santé des humains, des animaux et de la végétation ou causer des dommages aux matières inanimées. Parmi les sources de pollution atmosphérique se trouvent les industries, les véhicules, les activités domestiques (chauffage, cuisson, fumée de bois), l'agriculture (fertilisants, pesticides, herbicides, déchets animaux et odeurs liées à l'élevage), la foresterie (pesticides, incendies de forêt) et les phénomènes naturels (volcans, tempêtes de poussière, sel provenant des feux de forêt, pollen).

Les divers polluants de l'air peuvent être classés selon leurs effets toxiques comme suit :

- Le monoxyde de carbone CO
- L'ozone
- Les oxydes d'azote N₂O, NO et NO₂
- Gaz à effet de serre : Dioxyde de carbone, Méthane, Protoxyde d'azote, Les chlorofluorocarbones (ou CFC).
- Le dioxyde de soufre SO₂
- Les particules de carbone
- Composés organiques volatils(COVs)

II. Les composés organiques volatils

II.1. Définition

Les COV sont des composés organiques s'évaporant dans les conditions normales de température (20°C) et de pression (1013 hPa). Les COV sont représentés par de nombreux composés : le butane, le propane, l'acétylène, l'isoprène, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, les éthers. Le méthane, CH₄, qui est principalement rejeté par les sources naturelles ou semi naturelles : fermentation, riziculture, élevage, mais aussi par l'extraction et le transport du gaz naturel, est comptabilisé séparément des autres COV et ceux-ci reçoivent, alors, la dénomination de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).

II.2. Provenance des COV

Les transports routiers et l'utilisation des solvants sont les principales sources de COV non méthaniques. Dans l'industrie, les activités à l'origine des émissions sont par exemple la production et l'usage de peintures et de colles, le nettoyage, la synthèse chimique.

Les sources naturelles de COV représentent à l'échelle planétaire 90% des rejets mais dans les zones industrielles, ces sources deviennent souvent minoritaires.

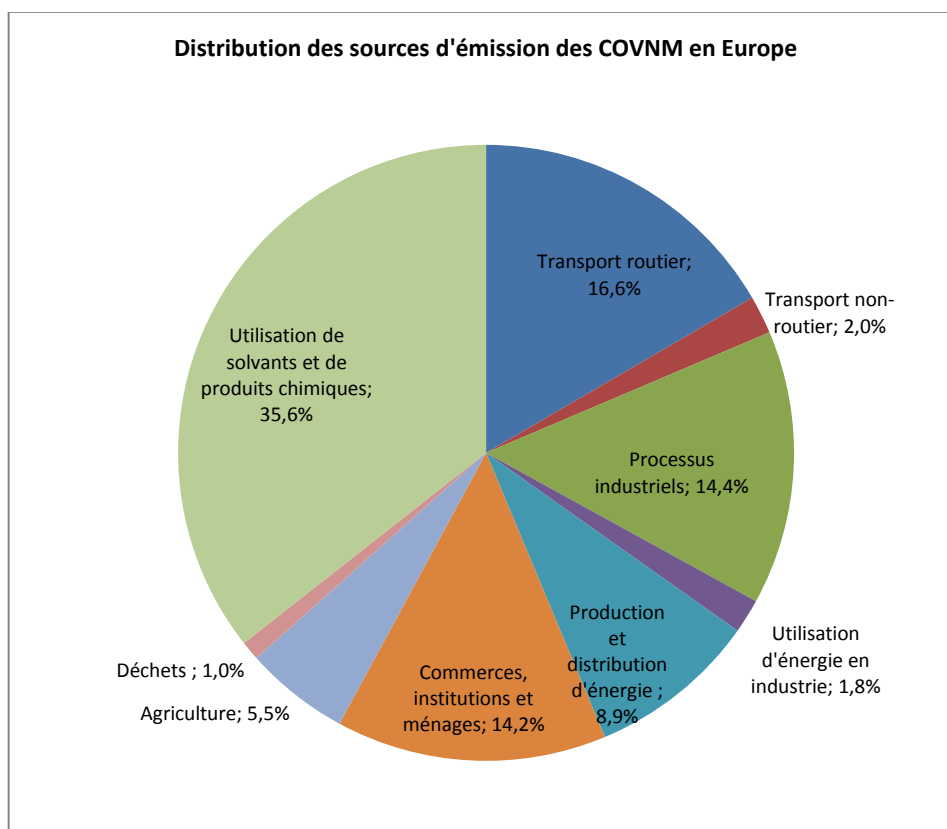


Figure I-1 : Origine des émissions atmosphériques de composés organiques volatils (COV)¹.

II.3. Impact des COV

La pollution due aux émissions de **COV** peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs (risques toxicologiques) ou indirects (pollution photochimique) sur l'homme et sur le milieu environnant récepteur.

¹ <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-non-methane-volatile-organic-compounds-emissions-eea-member-countries-1>

a. Les effets directs :

Les impacts directs résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentent un danger pour l'homme. Ce danger peut être de natures différentes puisqu'il peut s'agir d'un risque d'inflammation des COV présents sous forme de vapeur ou bien d'un risque pour la santé puisque certains COV sont cancérigènes, tératogènes ou mutagènes. L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV ou bien de leur contact avec la peau. C'est pourquoi des précautions doivent être prises avant toute manipulation ou exposition à ces composés.

b. Les effets indirects :

Les COV contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet de rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude. Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée).

II.4. Le traitement des effluents gazeux chargés en COV

Vu le danger que représente les COV sur l'environnement et l'importance de leur élimination pour une qualité d'air meilleure, plusieurs procédés ont été proposés pour traiter les effluents gazeux chargés en COV.

Les procédés de traitement peuvent être représentés selon le type de procédé : récupératif ou destructif. L'ensemble de ces procédés ainsi que les différentes variantes technologiques sont détaillés sur la figure 2 [\[1\]](#).

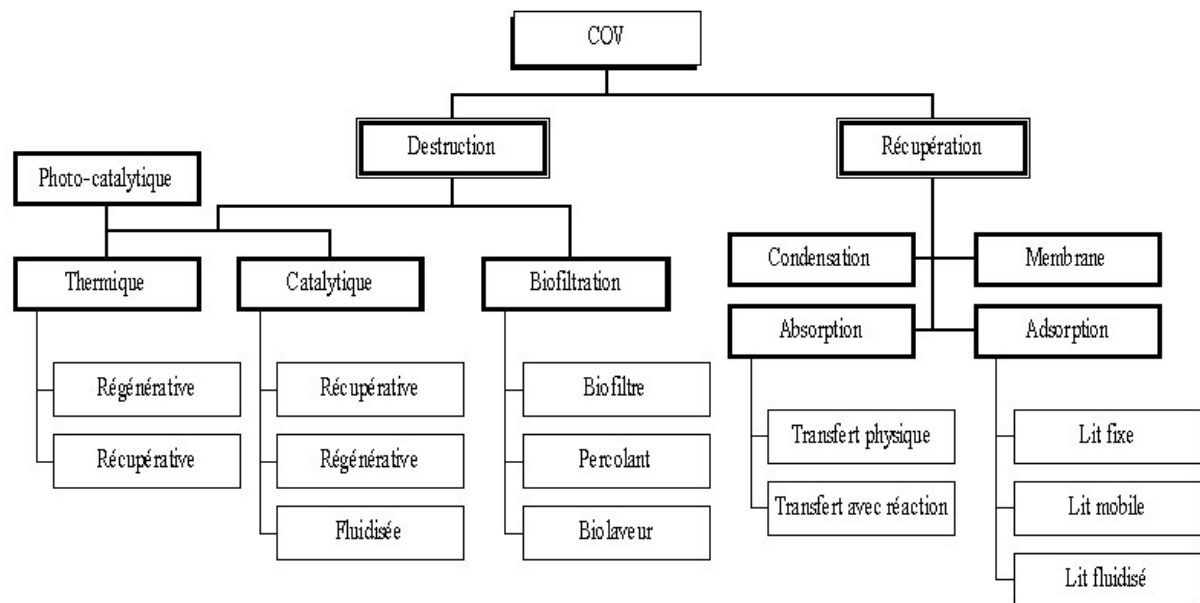


Figure I-2 : Les différents procédés de traitement des COV.

II.4.1. Traitements récupératifs

a. L'Adsorption

L'adsorption physique repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type VAN DER WAALS.

Dans la pratique, l'adsorption est réalisée en dynamique : le flux de gaz à traiter traverse une colonne d'adsorbant dans laquelle s'établit un front d'adsorption. La phase d'adsorption s'arrête lorsque le matériau est saturé et que le polluant n'est plus retenu en quantité suffisante.

Le phénomène d'adsorption, qui est exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant/polluant à traiter. En effet, l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO\ldots$) [2].

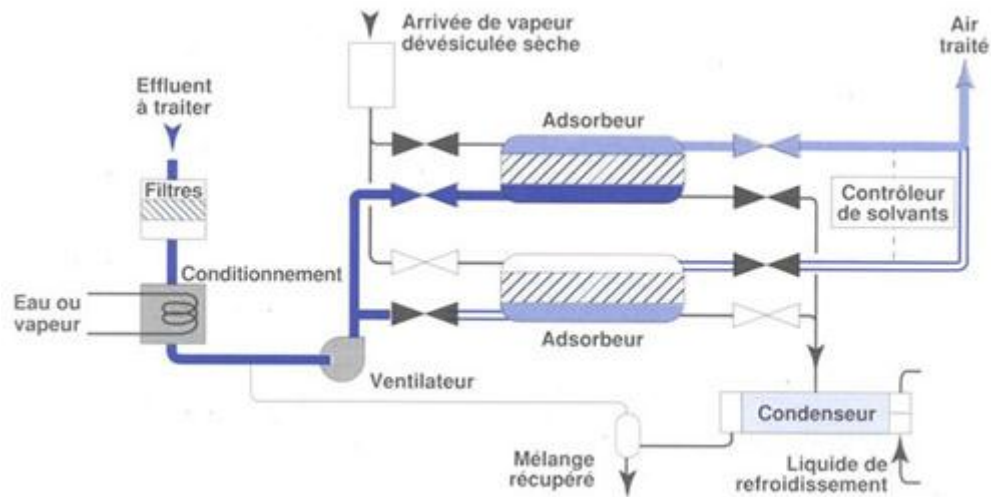


Figure 1- 3 : Schéma d'un réacteur à lit fixe pour l'adsorption de COV.

Pour le traitement des **COV**, les principaux adsorbants utilisés sont les charbons actifs et à un deuxième niveau les zéolithes. [**Débits** : 1 000 à 100 000 Nm³/h, **Concentrations de l'effluent à traiter** : 1 à 50 g/Nm³].

Des rendements d'épuration de plus de 95% peuvent être atteints, ce qui permet dans la majorité des cas de répondre aux exigences réglementaires pour les **COV**.

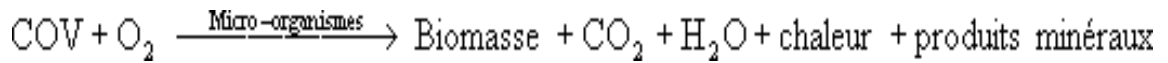
b.la condensation

La condensation des **COV** est obtenue en atteignant le point de rosée du gaz par diminution de la température ou par augmentation de la pression. Pour des raisons économiques et techniques, les **COV** à traiter doivent présenter une température de rosée supérieure à 40°C. Ce procédé est efficace dans le cas d'effluents concentrés en **COV** (concentrations supérieures à 10 g.Nm⁻³) et lorsque le composé à récupérer est pur et/ou à forte valeur ajoutée. Cependant le procédé, peu efficace aux faibles concentrations, requiert souvent un traitement de finition par adsorption ou par incinération afin d'éliminer les composés résiduels [3].

II.4.2. Les traitements destructifs

a. Le traitement biologique

Le traitement biologique est basé sur une réaction d'oxydation exothermique des composés en présence d'oxygène et de micro-organismes, celle-ci conduisant à la formation de biomasse, d'eau et de produits minéraux.



Ce procédé fait appel soit à des bio filtres, des bio laveurs, ou à des filtres percolateurs. La figure 4 représente ces trois procédés qui se distinguent selon le caractère mobile ou statique de la phase liquide et de la biomasse.

Quelque soit le procédé biologique mis en œuvre, le traitement s'effectue en deux étapes :

- ✓ une étape d'absorption des composés gazeux dans une phase liquide ou un biofilm.
- ✓ une étape de biodégradation en milieu aérobie des polluants présents en solution ou dans le biofilm. Ces polluants sont utilisés comme source de carbone et source d'énergie par les micro-organismes [4, 5,6].

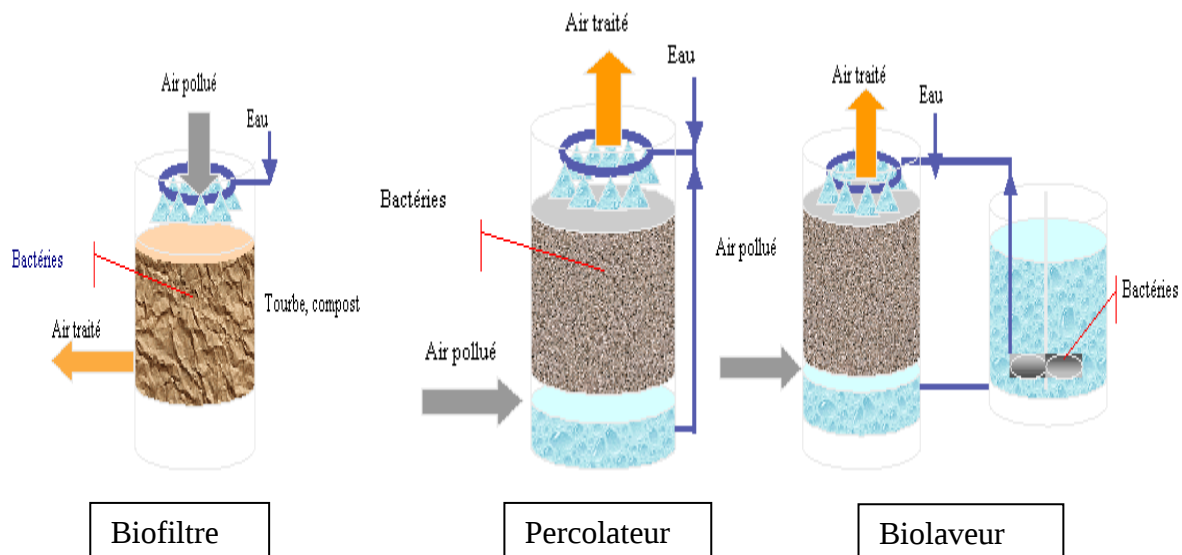
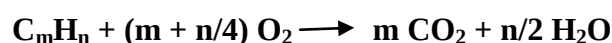


Figure I-4 : Les trois types de procédés utilisés dans le traitement biologique des effluents gazeux.

b. Le traitement thermique

Il consiste à faire subir aux effluents chargés de COV une réaction d'oxydation. Globalement, l'oxydation, communément appelée « incinération », consiste à porter les effluents gazeux à traiter à une température suffisamment élevée pour que la réaction suivante se produise :



Les composés organiques sont donc oxydés par l'air et transformés en molécules inorganiques.

De ce fait, deux modes distincts d'incinération sont apparus dans l'industrie:

- ✓ L'incinération en mode thermique
- ✓ L'incinération en mode catalytique.

On entend par incinération thermique [7-9], la combustion directe par flamme. Cette méthode de traitement a l'avantage d'être très simple. Cependant, elle peut, dans certains cas, demander un apport important en combustible, compte tenu de la température élevée requise (700 à 1200°C). Cette température élevée engendre une autre nécessité, celle d'utiliser des matériaux de construction résistants à ces températures.

Par opposition, l'oxydation catalytique [7-11] se fait à des températures moins élevées (200 à 500°C) et coûte, donc, moins cher en combustible.

Par ailleurs, chacun de ces modes peut être à nouveau divisé en 3 catégories:

- ✓ L'incinération directe
- ✓ L'incinération récupératrice
- ✓ L'incinération régénérative

b.1.Incinération directe

L'incinération directe consiste à faire brûler les composés au sein d'une chambre de combustion ou d'un réacteur sans se soucier de la perte thermique qui accompagne l'effluent traité. Ce procédé est principalement utilisé dans les applications où la concentration de polluants dans l'effluent est élevée. En effet, les hydrocarbures présents dans l'effluent à traiter fournissent de la chaleur lorsqu'ils sont mis en combustion. Dans certains cas, cette seule source de chaleur est suffisante afin d'assurer une température adéquate dans la chambre de combustion.

b.2.Incinération récupératrice

L'incinérateur récupératif met en œuvre un échangeur primaire classique dont les rendements thermiques se situent entre 60 et 70 %.

Dans ce type de système, lors de leur arrivée à la chambre de combustion, les gaz ont déjà été préchauffés à une température située entre 200 et 500°C par échange thermique avec l'air prétraité.

b.3.Incinération régénérative

L'incinérateur régénératif est caractérisé par des échangeurs à base de céramiques qui améliorent la récupération d'énergie (95 %) ce qui permet de réchauffer davantage l'effluent entrant. De ce fait, les concentrations en COV nécessaires pour atteindre le seuil d'autothermie (fonctionnement sans gaz d'appoint) sont plus faibles [12].

III. Le toluène

Le toluène ($C_6H_5-CH_3$) est un hydrocarbure aromatique dérivé du benzène. Liquide incolore, facilement inflammable, volatil (Température d'ébullition : $111^\circ C$) dont l'odeur est proche de celle du benzène. A cause de sa haute volatilité et de sa faible solubilité dans l'eau (515 mg.L^{-1}), la plupart du toluène contenu dans les eaux usées se volatilise rapidement dans l'atmosphère.

III.1 Sources et utilisation du toluène

Le toluène est présent en faible proportion dans le pétrole brut. Il est habituellement produit par reformage catalytique dans le procédé de fabrication de l'essence. On l'obtient également par craquage dans le procédé de fabrication de l'éthylène ou alors, à partir du charbon. Sa purification finale se fait par distillation ou par extraction.

Le toluène sert :

- à élever l'indice d'octane dans les carburants, mélangé avec du benzène et des xylènes. Il est donc présent dans divers carburants pétroliers. les essences contiennent 8,6 % de toluène.
- D'adjuvant pour les carburants Diesel
- de solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique (parfum) et dans l'industrie pharmaco-chimique
- comme solvant ou élément de fabrication de peintures, vernis, laques, cires et encres (imprimerie..),
- de produit de départ pour divers procédés industriels : synthèse du caoutchouc, du phénol, du TNT, du diisocyanate de toluène (TDI), nécessaire pour obtenir la mousse de polyuréthane, benzène et xylènes, nitrotoluène, chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc.
- pour la fabrication d'adhésifs et de colles,
- pour le tannage du cuir.

Le toluène peut être émis dans l'environnement lors de sa production, de sa transformation, de la formulation (mélange à d'autres substances) et de son utilisation. Le milieu atmosphérique est considéré comme le milieu récepteur privilégié vis-à-vis des rejets de toluène, principalement en raison de sa pression de vapeur élevée. Toutefois, des rejets vers les milieux aquatique et terrestre se produisent également.

La principale source de rejet dans l'environnement est liée à la forte présence de toluène dans les essences. Dans ce cas, le toluène est émis soit directement lors de la vaporisation des essences (station essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappements des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...). Les autres émissions proviennent des vapeurs de toluène utilisé comme solvant, des rejets de production et des rejets d'incinération (Commission Européenne, 2003c).

Selon la Commission Européenne (2003c) et diverses entreprises pétrolières (Commission Européenne, 2000), au début des années 2000, les émissions dans l'environnement se répartissaient selon les pourcentages suivants :

- Trafic routier : 65 % ;
- Solvant : 34 %;
- Rejets de production et de transformation : 2 %.

III.2. Toxicologie du Toluène

Les vapeurs de toluène sont dangereuses, en particulier lorsqu'elles atteignent la limite d'explosion dans les endroits fermés tels que caves et réseaux d'assainissement.

L'inhalation peut provoquer des céphalées, des troubles du système nerveux central de nature cérébelleuses (vertiges, perte d'équilibre) et psychiatrique, des troubles idiopathiques ainsi que par une fragilisation capillaire.

IV. Les systèmes catalytiques utilisés dans la combustion des COV

Le traitement thermique catalytique est l'un des moyens de diminution des rejets de COV dans la nature, de ce fait, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de nouveaux matériaux présentant les meilleures performances en activité et en stabilité et diverses formulations ont été proposées :

- Des solides à base de métaux nobles
- Des solides à base de métaux de transition
- Des oxydes mixtes de métaux de transition

IV.1. Catalyseurs à base de métaux nobles

Une grande variété de solides à base de métaux nobles a été utilisée dans les réactions de combustion catalytique des COV [13-24].

Santos et al. [16] ont établi l'ordre de réactivité suivant pour une série de catalyseurs supportés sur TiO₂ et testés dans la réaction de combustion du toluène:



D'autre part, Okumura et al. [17], ont étudié l'effet des propriétés acido-basiques du support sur l'activité de catalyseurs à base de palladium dans la réaction de combustion du toluène. Ils ont montré que les supports avec un caractère acido-basique très marqué, comme MgO et WO₃, conduisaient à des solides moins actifs comparés aux supports ayant un faible caractère acido-basique tel que : Al₂O₃, SiO₂ ou Nb₂O₅. Ils relient ce résultat à la nature des espèces de palladium à la surface du catalyseur. En effet, ils observent que la surface est enrichie en Pd⁰ dans le cas des solides basiques alors que les ions Pd²⁺ prédominent à la surface de solides acides, sur les autres supports, il y a coexistence d'ions Pd²⁺ et Pd⁰. Ils proposent, à la lueur de ces résultats, un mécanisme d'oxydation où le toluène serait d'abord, adsorbé sur les particules métalliques et diffuserait, par la suite, sur les particules PdO pour être oxydé.

Par ailleurs, Takeguchi et al [18] ont montré que la porosité du support améliorait les performances catalytiques des solides à base de palladium en facilitant la diffusion du toluène vers les sites actifs ce qui permettrait d'atteindre une oxydation totale à des températures relativement basses.

La taille des particules semble aussi être un facteur à examiner pour optimiser l'activité catalytique des solides à base de platine, en effet, Yan et al [19] montrent que des solides préparés par incorporation de platine dans la structure de la silice pendant la synthèse de cette dernière sont plus actifs que des solides similaires préparés par imprégnation sèche d'une silice mésoporeuse [20], ils attribuent cette différence de comportement en fonction de la méthode d'incorporation du platine dans la silice à la taille des particules de platine obtenus lors des deux méthodes de préparation.

De même, il a été montré pour des catalyseurs à base d'or, que les meilleures performances catalytiques sont obtenues dans le cas de solides présentant une faible taille de particules, et ils expliquent ce fait par une augmentation de l'interaction entre la cérine et l'or lorsque la taille des particules diminue, cette interaction affaiblit les liaisons cérium-oxygène améliorant, ainsi, la réactivité de l'oxygène de surface [21].

IV.2. Catalyseurs à base des métaux de transition supportés

Le développement de catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition pour les réactions de combustion des composés organiques volatils a conduit à des résultats très satisfaisants. En plus de leur activité catalytique, ces matériaux possèdent plusieurs avantages, notamment, leur coût peu élevé, leur résistance à l'empoisonnement et leur stabilité thermique. Une grande variété de formulations d'oxydes métalliques a été évaluée dans

l'oxydation totale du toluène incluant : VO_x [22], CrO_x [23], MnO_x [23-26], FeO_x [23,27], CoO_x [23, 28-30], NiO_x [23, 31], CuO_x [23, 28,32-33], ZrO_x [34], MoO_x [23] et CeO_x [34,35].

Dans une étude comparative, Wang et al. [23] ont déterminé la température d'isoconversion (90%) du toluène pour plusieurs oxydes supportés sur alumine, il en ressort, que les oxydes les plus actifs sont ceux du cuivre, fer et chrome alors que les oxydes de molybdène et de nickel sont les moins actifs :

$$\text{Cu} (T_{90} = 315^\circ\text{C}) < \text{Fe} (T_{90} = 327^\circ\text{C}) < \text{Cr} (T_{90} = 347^\circ\text{C}) < \text{Mn} (T_{90} = 387^\circ\text{C}) < \text{Co} (T_{90} = 390^\circ\text{C}) < \text{Mo} (T_{90} > 400^\circ\text{C}) < \text{Ni} (T_{90} > 400^\circ\text{C})$$

Dans une autre étude similaire, Saqer et al [34] ont étudié la combustion du toluène sur des solides contenant 10% d'oxyde métallique supporté sur alumine, ils montrent que les oxydes peuvent être classés comme suit :



D'autre part, les mêmes auteurs montrent que l'activité catalytique des solides passe par un maximum lorsque la teneur de l'oxyde augmente, l'obtention de ce maximum d'activité a été expliqué par le fait que lorsque la teneur en oxyde augmente, la proportion de sites actifs augmente, néanmoins, cette augmentation est accompagnée aussi par une augmentation de la taille de particules qui cause une diminution de leur réductibilité. La conversion complète du toluène est optimale pour les solides contenant 60% de MnO_x , 90% de CeO_2 ou 5% de CuO [34].

L'activité catalytique des oxydes métalliques dans les réactions de combustion des COV dépend, également, de la nature et de la morphologie du support qui induisent des interactions géométriques et électroniques différentes entre l'oxyde et le support [23,28]. D'autre part, la réductibilité des oxydes métalliques semble être le paramètre qui influence, le plus, la performance catalytique des oxydes vis-à-vis de la combustion des COV, étant donné qu'il est généralement admis que l'oxydation de l'hydrocarbure se fait via un mécanisme redox dans lequel l'étape déterminante est l'abstraction par la molécule organique de l'oxygène de la surface de l'oxyde métallique [36,37]. De ce fait, ces performances peuvent être améliorées en présence d'un autre métal qui augmenterait la réductibilité de l'oxyde, ce qui a inspiré l'utilisation d'oxydes mixtes dans les réactions d'oxydation des COV.

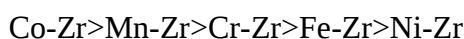
IV.3. Oxydes mixtes des métaux de transition

Parmi les oxydes mixtes qui ont été testés dans la réaction de combustion du toluène nous citerons les systèmes **Mn-Zr** [38], **Fe-Zr** [39], **Cu-Al** et **Co-Al** [40], **Ce-Zr** [41], **Cu-Ce** [42], **Mn-Ce** [43], **Mn-Fe** [38,44], **Cu-Mn** [38,45-46] et **Co-Ce** [46]. Dans ces études, les auteurs étudient le dopage d'un oxyde actif dans la réaction d'oxydation et/ou possédant une surface spécifique appréciable, par un métal dans le but, selon le cas, d'en améliorer la réductibilité [35,44], d'en augmenter la surface spécifique [43] ou de diminuer l'absorption de molécules organiques [38].

Souvent le choix du métal dopant se fait en testant plusieurs dopants, l'étude de Li et al [38] portant sur une série d'oxydes mixtes à base de manganèse, testés dans la réaction de l'oxydation du toluène, a permis d'aboutir au classement de l'activité suivant :



Par ailleurs, Choudhary et al. [39] ont étudié le dopage de la zircone, solide inactif dans la réaction d'oxydation du toluène, par différents éléments dont les oxydes possèdent des propriétés redox intéressantes, ils ont établi le classement suivant :



La détermination d'un optimum de composition permettant d'atteindre les meilleures performances catalytiques pour les oxydes mixtes est le premier paramètre étudié après avoir choisi le métal dopant. Ainsi pour les oxydes mixtes Mn-Ce, plusieurs études ont montré que la composition équimolaire constitue la meilleure formulation pour les réactions de combustion du toluène [43], de l'éthanol [43], de l'acétate d'éthyl [43] ou de l'hexane [47]. Tandis que des solides enrichis en manganèse (rapport molaire Mn/Ce=3/2) ou alors en cérium (rapport molaire Mn/Ce=3/7) ont montré les meilleures performances dans les réactions de combustion du phénol en phase liquide, et du méthane respectivement.

L'amélioration des performances catalytiques des solides par rapport aux oxydes purs n'est pas nécessairement due à une amélioration de l'activité des solides mais plutôt à une augmentation de la surface spécifique. En effet, Delimaris et al [43] notent l'abaissement de la température de combustion du toluène sur les oxydes mixtes Mn-Ce bien que les valeurs des

activités spécifiques des oxydes purs CeO_2 et MnO_x sont 9 et 2 fois plus importantes que celles de l'oxyde mixte $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}$ respectivement.

La réductibilité de l'oxyde mixte joue un rôle prédominant dans la réactivité des solides dans les réactions d'oxydation car elle est directement liée à la réactivité des oxygènes de la surface, impliqués directement dans la réaction, en effet, Liotta et al. [35] ont montré que les oxydes mixtes Co-Ce présentent une plus grande réductibilité par rapport à l'oxyde Co_3O_4 et présente une meilleure activité dans l'oxydation totale du toluène.

De même, Duran et al. [44] ont montré que le manganèse se réduit plus facilement dans les oxydes Mn-Fe par rapport à l'oxyde Mn_2O_3 , résultant en une amélioration des performances catalytiques. Cette réductibilité a été attribuée à la présence de défauts structuraux associés aux lacunes d'oxygène ou alors à une meilleure dispersion de Mn_2O_3 .

V. Les catalyseurs à base de manganèse et de cérium

Les oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, sujet de la présente étude, ont été largement étudiés dans différentes réactions de combustion y compris celle du toluène [43,48-55] et ont montré d'excellentes performances catalytiques.

V.1. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cérium CeO_2

V.1.1. Propriétés cristallographiques de l'état solide

Le cérium (IV) est la seule espèce ionique, suffisamment stable, parmi la série des lanthanides pour exister aussi bien en solution aqueuse que dans un composé solide. En effet, Le cérium, de par son faible potentiel de 4^{ème} ionisation, peut facilement adopter le degré d'oxydation (IV) et acquérir une configuration électronique stable : $(\text{Xe}) 4f^0 5d^0 6s^0$. Par ailleurs, la cérine (CeO_2) possède une grande facilité à se réduire, de par la grande mobilité des atomes d'oxygène dans le réseau. L'oxyde de cérium peut, donc aisément, passer de la stœchiométrie CeO_2 (Ce(IV)) à la stœchiométrie Ce_2O_3 (Ce(III)), en passant par un nombre de phases non stœchiométriques CeO_x , avec $1.5 < x < 2$. La différence majeure entre ces différentes phases réside dans la valeur du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, un nombre approprié d'espèces, O^{2-} , permet d'obtenir la neutralité électrique de l'ensemble. Les ions Ce^{n+} n'occupent pas des positions

cristallographiques équivalentes et on observe un déplacement de la position des cations d'une structure à l'autre. L'obtention de ces différentes phases dépend de la pression d'oxygène mais également de la température. Pour l'obtention des phases non stœchiométriques, des températures modérées suffisent, alors que pour obtenir le sesquioxyde, des températures plus élevées sont nécessaires.

La cérine, CeO_2 , cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2) (groupe d'espace cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Cette structure (**Figure 5**) peut être décrite comme un empilement, cubique à faces centrées (CFC), d'ions Ce^{4+} , dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{2-} . Le paramètre de la maille de CeO_2 est de $5,41\text{\AA}$ [56].

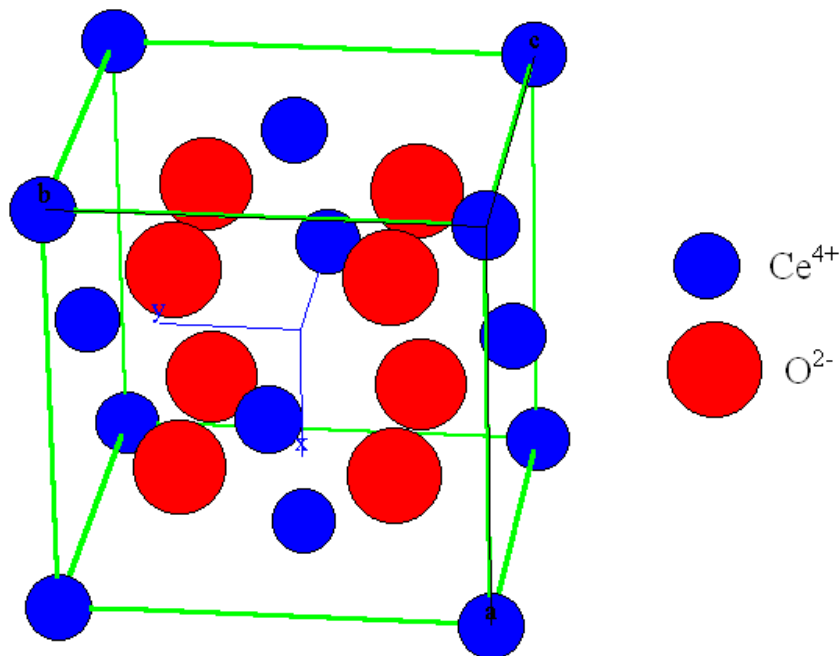


Figure I-5 : Structure fluorine de la maille de la Cérine CeO_2 .

Outre le fait que la cérine présente des propriétés intéressantes de part sa réductibilité, son caractère basique constitue une propriété intéressante pour son utilisation en catalyse. Un grand nombre de paramètres pourra intervenir dans le comportement catalytique de la cérine : les propriétés électroniques, la basicité, la structure de la surface, la mobilité des oxygènes du réseau et la valence variable du cation.

V.1.2. Propriétés oxydo-réductrices de la cérine

Lorsque la cérine est traitée à haute température ou sous atmosphère réductrice, sa stoechiométrie est modifiée (CeO_{2-x}). Un traitement à l'oxygène permet de rétablir rapidement la stoechiométrie (CeO_2).

a) Réduction sous hydrogène

La réduction de la cérine par l'hydrogène a été étudiée par la technique de la réduction en température programmée (RTP) par Yao et Johnson [57-59], les profils TPR sont constitués de deux contributions, correspondant, respectivement, à la réduction de la surface ($T=500^\circ\text{C}$) puis à celle du volume ($T=800^\circ\text{C}$).

La réduction de la cérine, sous H_2 , a également été étudiée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) [60-61]. Les résultats montrent que 30% de la cérine est réduite en surface entre 400 et 550°C et qu'il faut atteindre des températures de 900°C pour obtenir une réduction effective de 50%.

Par ailleurs, certains auteurs ont montré que la cérine pouvait stocker des quantités importantes d'hydrogène et ce pour des températures allant jusqu'à 700°C [62, 63]. Fierro et al [64] ont rapporté la formation d'un bronze, $\text{CeO}_2\text{H}_{0.17}$, par incorporation de l'hydrogène dans le réseau de la cérine et ce pour des températures inférieures à 2000°C.

b) Réoxydation de la cérine

La réoxydation des phases réduites CeO_x se fait à température ambiante et ce pour des valeurs de x comprises entre 1.5 et 2, en revanche, l'oxydation de la phase hexagonale, Ce_2O_3 , est incomplète à 21°C, ceci est dû au fait que la structure cubique de la cérine peut supporter des concentrations importantes de lacunes en oxygène sans modification de la structure cristalline [65].

V.1.3. Les applications de la cérine dans la catalyse

La cérine a été largement utilisée dans la formulation des catalyseurs contenus dans les pots catalytiques des véhicules pour ses propriétés redox. Le matériau est capable de stocker de l'oxygène, durant la phase pauvre (excès d'oxygène) et de le restituer aux particules métalliques durant la phase riche (il n'y a pratiquement pas d'oxygène dans la phase gaz), cette propriété par laquelle la cérine peut absorber et libérer l'oxygène, en

fonction de sa concentration dans les gaz d'échappements, est désignée communément par la capacité de stockage d'oxygène : (OSC : Oxygen Storage Capacity) [66-67].

La cérine présente aussi des propriétés acido-basiques versatiles qui dépendent de la nature et de la température de prétraitement. Binet et al [68] ont montré que la cérine est capable de chimisorber le pyrrole (un acide de Bronsted) et CO_2 (acide de Lewis) ce qui témoigne de la forte basicité des ions O^{2-} de la surface, cette basicité n'est pas affectée par une réduction sous hydrogène à 400°C . Les ions Ce^{4+} , quand à eux, possèdent une faible acidité qui diminue après réduction [68].

Ces propriétés acido-basiques et redox de la cérine lui permettent de catalyser plusieurs réactions organiques qui peuvent être classées comme suit :

- ✓ **Les réactions catalysés par les sites acido-basiques :** telle que les réactions de déshydratation des alcools [69], la cétonisation des acides carboxyliques [70] ou des esters [71] et la dimérisation des alcools [72].
- ✓ **Les réactions catalysées par les sites redox:** la cérine a été utilisée comme support de métaux nobles dans les réactions d'hydrogénation sélective de liaisons oléfiniques ou carbonyles, les performances catalytiques du métal hydrogénant sont améliorées par la modification de son environnement électronique [73], en effet, il a été montré que les fortes interactions métal-support induites par la réductibilité de la cérine étaient à l'origine des performances catalytiques remarquables de certains solides tels que Au/CeO_2 utilisée dans l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène avec une sélectivité de 100% [74], ou encore le système Pt/CeO_2 utilisé dans la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde en alcool crotylique avec une sélectivité de 80% pour une conversion de 45% [75]. Elle a également été utilisée dans des réactions d'oxydation d'alcools [76], sur des solides à base d'or, la cérine stabiliserait le degré d'oxydation positif de l'or, Au^+ , par la formation de Ce^{3+} . La cérine entre dans la composition de solides utilisés dans l'oxydation partielle des hydrocarbures aromatiques, elle joue le rôle de promoteur en libérant de l'oxygène de son réseau vers les espèces actives [77].

V.2. Etude des oxydes de manganèse

V.2.1. Structures cristallographiques des oxydes de manganèse :

Le manganèse est un élément chimique réactif, c'est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde, il vient juste après le cuivre et juste avant le zinc. Il possède différents états de valence : 0, II, III, IV, V, VI et VII. Dans les oxydes, il peut se trouver sous la forme de Mn (III), Mn (IV) ou Mn (II). Les oxydes de manganèse sont constitués d'octaèdres MnO_6 , qui

s'arrangent selon différents modèles, ils peuvent se lier par les arêtes ou les sommets pour former des chaînes, celles-ci pouvant se combiner entre elles pour former des tunnels, ou des couches.

Les oxydes MnO , Mn_2O_3 et MnO_2 sont pratiquement monophasés alors que le Mn_3O_4 contient aussi du MnO [78].

a. L'oxyde de manganèse (II) : MnO

MnO possède une structure type NaCl où les ions sont dans un environnement octaédrique

b. Le dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est un composé de couleur noire ou brune qui se trouve naturellement dans la pyrolusite (**figure 6**), source principale du manganèse métallique, cette dernière possède une structure de type rutile TiO_2 (**figure 7**), les octaèdres MnO_6 sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe C . Ces chaînes sont, elles-mêmes, reliées par les sommets pour former des tunnels. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

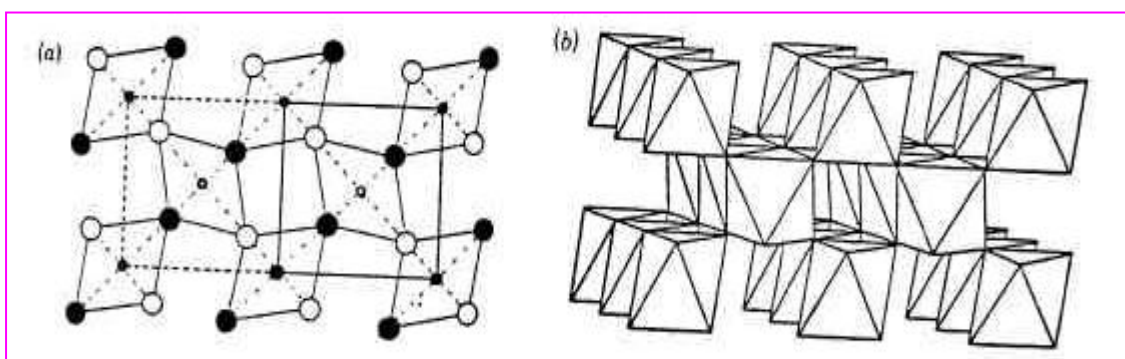


Figure I-6 : Structure de la pyrolusite [79]

(a) projection selon l'axe $[001]$ (b) Simple chaîne d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ parallèle à l'axe c .

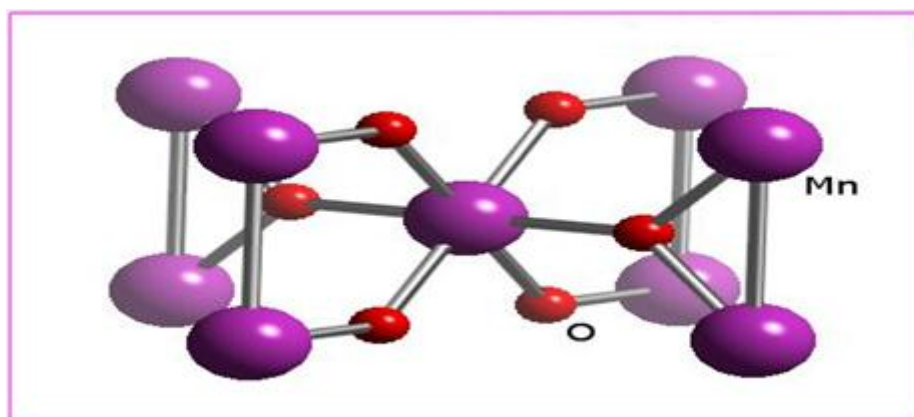


Figure I-7 : Structure du dioxyde de manganèse.

Le dioxyde de manganèse a une flexibilité structurale énorme et apparaît en un certain nombre de polymorphes cristallographiques qui diffèrent par l'arrangement des octaèdres MnO_6 [80-81].

c. L'hausmanite Mn_3O_4

Mn_3O_4 possède une structure de type spinelle constituée d'octaèdres Mn(III)O_6 et de tétraèdres Mn(II)O_4 . La distorsion des octaèdres de la structure Mn_3O_4 , résulte en une symétrie quadratique au lieu de la symétrie cubique d'une structure spinelle idéale.

d. La bixbyite Mn_2O_3

Deux formes sont généralement rapportées, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [82], $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, pure est une phase synthétique qui a une structure orthorhombique, proche d'une structure cubique, alors que la phase naturelle contenant un fort pourcentage de fer est de structure cubique [83].

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ a une structure liée à la structure spinelle de Mn_3O_4 avec un empilement quasi cubique [82].

V.2.2. Réactivité des oxydes de manganèse

La multivalence du manganèse permet la formation d'oxydes avec différentes stœchiométries (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , et MnO) selon les précurseurs utilisés et les conditions de synthèse ou de traitement des solides. Zaki et al [84] ont montré que la décomposition du dioxyde de manganèse, sous diverses atmosphères (air, O_2 , N_2), produit l'oxyde Mn_3O_4 via la formation de Mn_5O_8 et Mn_2O_3 , successivement. Grâce à leurs propriétés oxydo-réductrices, ces phases MnO_x génèrent un environnement d'électrons mobiles favorable à la catalyse rédox.

D'autre part, Chang et al [85] ont montré, récemment, que des solides à base d'oxyde de manganèse supportés sur une pérovskite LaAlO_3 adsorbent l'oxygène rapidement et en absence de métaux nobles et présentent ainsi une grande capacité de stockage d'oxygène sur un domaine de température assez large. Les propriétés de stockage de l'oxygène des oxydes de manganèse semblent dépasser celles de la cérine.

Ces diverses propriétés ont été mises, à profit, dans plusieurs réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation de CO et NO [86,87], la combustion catalytique du méthane [88] et des COV [24, 36,89, 90,], ou encore la réduction catalytique sélective (SCR) de NO par NH_3 [91].

A titre d'exemple, l'oxyde γ - MnO_2 conduit à un bon rendement en benzaldéhyde lors de l'oxydation partielle du toluène, par l'oxygène atmosphérique, en phase liquide et à basse température (110°C) [90].

V.3. Etude de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

V.3.1. Structure et texture des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

L'étude structurale de systèmes catalytiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ a fait l'objet de plusieurs études dont les conclusions ont montré que la structure de ces systèmes dépend de la composition ainsi que de la température de calcination. L'analyse DRX des oxydes mixtes Mn-Ce-O a montré que les phases cristallines détectées dépendent de la composition comme suit: [43,51, 54, 92-96].

Les solides à forte teneur en manganèse ($\text{Mn/Ce} \geq 3$) : seules des raies attribuables aux oxydes de manganèse sont observées, selon les conditions de synthèse et de traitement thermique, les phases Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , Mn_2O_3 et MnO_2 ont pu être identifiées. Quand la teneur en cérium augmente, l'intensité des pics attribués aux oxydes de manganèse diminue et un large pic attribué à la cérine CeO_2 apparaît indiquant une séparation de phases des oxydes de manganèse et de cérium.

➤ Les solide à forte teneur en cérium ($\text{Mn/Ce} \leq 1$) : la seule phase identifiée par DRX est la cérine, de plus, il a été montré que les paramètres de maille de la cérine dans les solide $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ sont plus faibles que ceux de la cérine pure, indiquant la formation d'une solution solide Mn-Ce-O par incorporation d'ions de manganèse dans le réseau de la cérine, (Figure I.8).

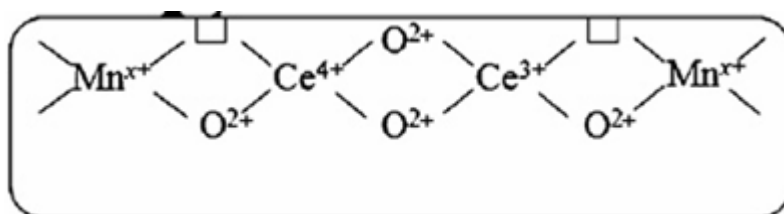


Figure I.8 : Représentation de la solution solide $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$.

L'étude de l'influence de la température de calcination sur la structure de solides mixtes Mn-Ce-O, avec des rapports molaires Mn/Ce compris entre 1 et 1.5, a été examinée et ce dans un domaine de températures entre 300°C et 800°C [49,95-98], les résultats obtenus montrent que :

- lorsque l'échantillon est calciné à des températures inférieures à 600°C, le diagramme de diffraction des rayons X ne présente que les raies de diffraction caractéristiques de la cérine pure suggérant la formation d'une solution solide entre le manganèse et l'oxyde de cérium CeO₂.
- Pour les solides calcinés à des températures supérieures ou égales à 600°C, des pics caractéristiques de l'oxyde MnO₂ apparaissent indiquant la ségrégation de cet oxyde à partir de la solution solide formée. De plus, Tang et al. [49] remarque une augmentation du paramètre de la maille de CeO₂, s'approchant du paramètre de la maille de l'oxyde de cérium pur.

V.3.2. Les propriétés catalytiques des oxydes mixtes MnO_x-CeO₂

Les oxydes mixtes Mn-Ce ont fait l'objet de plusieurs applications catalytiques mettant à profit la synergie entre les propriétés oxydantes du manganèse et du cérium, de ce fait, ils ont été étudiés surtout dans les réactions d'oxydation telles que :

- L'oxydation en phase liquide ou gazeuse de composés organiques volatils tels que le phénol [51, 95, 98,108 ,110], le formaldéhyde [49, 91], le toluène [43, 101], les xylènes, [94], les chlorobenzènes [93], et l'éthanol [43,103], en particulier, ils ont été proposés pour le traitement des eaux usées domestiques par élimination des composés organiques [55]
- L'oxydation de NH₃ [104, 105]
- L'oxydation de NO en NO₂ [98]
- La combustion de la suie [98,106]
- la combustion du méthane [93]
- le propane [107]
- le CO [107]

D'autre part, ils ont aussi été testés dans la réduction catalytique sélective de NO par NH₃ [108]

Dans l'étude de la réactivité des oxydes mixtes, les auteurs ont tenté de corréler l'activité catalytique à plusieurs paramètres; nous citerons les plus importants :

V.3.2.1. Effet du rapport molaire Mn/Ce

Les différentes études [43, 51, 55, 92, 93] qui ont étudié l'influence du rapport Mn/Ce sur la réactivité des oxydes mixtes s'accordent pour affirmer que l'oxyde mixte est toujours plus actif que les oxydes purs, néanmoins, elles divergent en ce qui concerne l'existence d'un optimum de composition ainsi que la valeur de cet optimum.

Wu et al. [98] ont montré que les solides riches ou pauvres en cérium ($Mn/Ce=0.75$ et $Mn/Ce=3$) arborent les plus faibles activités, et attribuent ce comportement soit à la faible teneur ou à la faible dispersion du manganèse dans ces solides. En revanche, ils observent que des rapports Mn/Ce compris entre 1 et 2, conduisent aux solides les plus actifs et les plus stables. De même, plusieurs auteurs [43,47,51] concluent qu'un rapport Mn/Ce autour de l'unité conduit au solide le plus actif dans les réactions d'oxydation du toluène [43], l'éthanol[43], l'acétate d'éthyl [43], l'hexane [47] ainsi que pour l'oxydation en phase liquide du phénol [51].

En effet, Chen et al [51] montrent que le solide correspondant au rapport, $Mn/Ce=1.5$, possède la plus grande densité de sites actifs et la meilleure résistance à la formation du coke.

A l'inverse, Xingyi et al [94] montrent que ce sont les solides très riches en manganèse qui montrent les meilleures activités catalytiques dans la réaction de combustion du chlorobenzène et ce dans un large domaine de valeurs du rapport Mn/Ce ($2 < Mn/Ce < 13$), ils montrent également que la résistance à l'empoisonnement par les résidus chlorés augmente avec la teneur en manganèse.

V.3.2.2. Influence de la température de calcination

Tang et al [49] ont étudié l'effet de la calcination de solides MnO_x-CeO_2 , entre 300 et 700°C, sur leur réactivité dans l'oxydation du formaldéhyde, il ressort que la température de calcination de 500°C conduit au solide le plus actif à différentes températures de réaction, cette performance catalytique particulière a été attribué à l'existence d'un optimum des proportions du manganèse et d'espèces oxygène (O_2^-) à la surface du solide.

D'autre part, Arena et al [96] montrent qu'une calcination d'oxydes mixtes, Mn-Ce, à des températures supérieures à 400°C, conduit à une chute de la surface spécifique des solides

ainsi qu'à une modification de la distribution de la taille des pores, ces modifications texturales se traduisent par une diminution drastique de l'activité catalytique des solides.

Wu et al. [95] ont, pour leur part, montré que l'activation des sites catalytiques d'oxydation se fait pour des températures supérieures à 300°C, et qu'une calcination à des températures supérieures à 400°C conduit à un frittage du solide qui cause une détérioration de l'activité catalytique.

V.3.2.3. Effet du dopage

Le dopage de solides catalytiques permet d'améliorer leur réactivité ainsi que leur stabilité. Dans le cas des solides Mn-Ce-O, le dopage est utilisé dans le but de :

- augmenter la réactivité des espèces de la surface [100]
- supprimer les dépôts carbonés, cause de la désactivation de ces solides [92 101]
- diminuer le frittage [103]
- diminuer la lixiviation du manganèse en phase liquide [100]

En effet, il a été montré que le dopage des solides Mn-Ce-O par le zirconium augmente la mobilité des espèces oxygène augmentant l'activité oxydante des solides ainsi que leur stabilité sous mélange réactionnel [103].

D'autre part, Tang et al [92] ont montré que le dopage du système $\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}$ par le platine améliore l'activité des solides dans la réaction de combustion du formaldéhyde, les particules métalliques du platine constituent les sites d'adsorption du formaldéhyde tandis que l'activation des molécules d'oxygène se fait sur le solide $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$.

Par ailleurs, le dopage d'oxydes mixtes Mn-Ce par le potassium améliore l'activité catalytique et la stabilité de ces solides utilisés dans la réaction d'oxydation du phénol, en phase liquide [99,100], cet effet promoteur du potassium est attribué au fait que K_2O est un donneur d'électrons, ce qui facilite l'activation de l'oxygène et la formation d'espèces peroxydes, O_2^{2-} . Ces espèces peroxydes sont responsables de l'oxydation totale du phénol et des intermédiaires réactionnels, entraînant une diminution de la proportion de dépôts carbonés à la surface du catalyseur. De plus, Hussain et al. [100] montrent que le potassium inhibe la perte du manganèse en phase liquide par lixiviation.

Références bibliographie

1. F. J.-L. Le Cloirec & C. Gracian Traitement des odeurs. Procédés curatifs. Techniques de l'Ingénieur G29711-14 (2003).
2. X. Wang, R. Daniels, R.W.Baker, Recovery of VOCs from high-volume, low -VOC-concentration air streams. *AIChE Journal*: 47, 5, (2001) 1094 .
3. N.Athken. VOC's recovery using cooling and cryogenic processes : state of the art, main issues, test rig. *Odours and VOCs J.* 1,10, (1995) 251 .
4. Martin G. Bioépuration des composés organiques volatils et de composés odorants. *Odours and VOCs J.* 1,10, (1995) 328.
5. Fanlo J.L., Martin G. & Degorce Dumas J.R. in *Les Composés Organiques Volatils dans l'environnement* (ed. Doc, T.) Lavoisier, Paris, 1998.
6. Aizpuru A. Biofiltration d'un mélange de COV. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (2001).
7. Le Cloirec P. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement (ed. Lavoisier) (Paris, 1998).
8. Sawerysyn J.P., Baillet C., Pauwels J.F., Klaeyls M. & Louis F. Etude de processus de dégradation thermique de quelques composés organiques volatils d'intérêt industriel (ed. Tolvanen, A., Kamari) (1995).
9. Van der Vaar D.R., Marchand E.G. & Bagely-Pride A. *Critical Rev. in Env. Sc. and Techn.* 23,203, (1994).
10. J. Hermia, S. Vigneron Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catal. Today*: 17(1993) 349-358.
11. H. Windawi, M. Wyatt. *Plat.Met.Rev*: 37 (1993) 186.
12. P.J .Dyens, P .Vasseur,. *info chimie* 355 (1994) 105.
13. J. Carpentier, J.F. Lemonier, S. Siffert, H. Laversin, A. Aboukais, *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 91.
14. M. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 37.
15. K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 325.
16. V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P. B. Travers, M.F.R Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, *Appl.Catal. B-Environ.* 99 (2010) 198.
17. K. Okumura, H. Tanaka, M. Niwa, *Catal. Lett.* 58 (1999) 43.
18. T. Takeguchi, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Topics Catal.* 23(1-4) (2003) 159.
19. F-W. Yan, S-F. Zhang, C-Y. Guo, F-B. Li, F. Yan, G-Q. Yuan, *Catalysis Communications* (2009), 10,(2009), 1689-1692

20. K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, *Appl.Catal. A.* 351 **(2008)** 82.
21. L.Jinwei , L.Weibin, *journal of rare earths*, 28 **(2010)** 547
22. R. Delaigle, D.P. Debecker, F. Bertinchamps, E.M. Gaigneaux. *Topics in Catalysis*, 52 (2009), pp. 501–516.
23. C.H. Wang, S.S. Lin, C.L. Chen and H.S. Weng, *Chemosphere* 64 **(2006)** 503
24. F. N. Agüero, A.Scian, B. P. Barbero , L. E. Cadús , *Catalysis Today* 133 **(2008)** 493.
25. Choudhary, V.R. Deshmukh, G.M., Pataskar, S.G. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 **(2005)**934.
26. P.Dula , R.Janik, T.Machej, J.Stoch, , Grabowski, R. Serwicka, E.M. *Catalysis Today*. 119 **(2007)** 327
27. C.Hettige, K.R.R. Mahanama, D.P. Dissanayake *Chemosphere* 43 (2001) 1079
28. P.O.Larsson, A.Andersson, L.R. Wallenberg, B.Svensson, *J.Catal.* 163 **(1996)** 279
29. F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert and A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B.* **70 (2007)** 393.
30. Y.Xia, H.Dai, H.Jiang, J.Deng, H.He, T.A.Chak, *Environmental Science and Technology*. 43**(2009)** 8355
31. S.C.Kim, J.Hazard. *Mater. B* 91 **(2002)** 285
32. A.P. Antunes, M.F. Ribeiro, J.M. Silva, F.R. Ribeiro, P. Magnoux, M.Guisnet, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 **(2001)** 149–164.
33. F. Kovanda, K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek, *Appl. Clay Sci.* 18 **(2001)** 71.
34. M.Saleh , E. Saqer, I.Dimitris, Kondarides, *Top Catal* 52 **(2009)**517.
35. F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave and A. Giroir-Fendler, *Catal. Lett.* 127 **(2009)**270
36. S.S.T. Bastos, J.J.M. Orfao, M.M.A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Appl.Catal. B* 93 **(2009)** 30
37. R.S.Drago, K.Jurczyk, D.J. Singh, V. Yong, *Appl. Catal. B* 6 **(1995)** 115.
38. Li, W. B., W. B. Chu, M. Zhuang, and J. Hua. *Catalysis Toda.* 93-95**(2004)**.205.
39. V.R. Choudhary, G.M. Deshmukh, S.G. Pataskar, *Catal. Commun.* 5**(2004)** 115.
40. A.Bialas, P. Niebrzydowska, B. Dudek, Z. Piwowarska, L. Chmielarz, M. Michalik, M. Kozak, and P. Kuśtrowski. *Catalysis Today*(**2010**).
41. Rivas, B., J. I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, and J. R. González-Velasco. *Applied Catalysis A.* 314 **(2006)** 54.
42. D.Delimaris, T. Ioannides. *Applied Catalysis B: Environmental.*89 **(2009)**295.
43. D.Delimaris, T. Ioannides. *Applied Catalysis B: Environmental* 84**(2008)** 303.

44. F. G.Durán, B. P. Barbero, L. E. Cadús, C. Rojas, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola...
Applied Catalysis B: Environmental 92 (2009) 194.
45. Q.Huang, Z. Zhang, Y. Chen, S. Zhu, S. Shen. Journal of Chemical Engineering of Japan
43(2010)413.
46. M.Zimowska, , A. Michalik-Zym, R. Janik, T. Machej, J. Gurgul, R. P. Socha, J. Podobiński,
E. M. Serwicka. Catalysis Today. 119 (2007) 321.
47. G.Picasso, M. Gutierrez, M.P. Pina, J. Herguido, Chem. Eng. J, 126 (2007)119.
48. T. Rao, M. Shen, L. Jia, J. Hao, J. Wang, Catal. Comm. 8 (2007) 1743
49. X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, Appl. Catal. B 62 (2006) 265.
50. G. Picasso, M. Gutierrez, M.P. Pina, J. Herguido, Chem. Eng. J. 126 (2007) 119
51. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, Appl. Catal. B 32 (2001) 195.
52. A.M.T. Silva, R.R.N. Marques, R.M. Quinta-Ferreira, Appl. Catal. B 47 (2004) 269.
53. G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, Appl. Catal. B 51 (2004) 93.
54. M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, Chem. Mater. 12 (2000) 3158.
55. S. Imamura, Y. Okumura, T. Nishio, K. Utani, Y. Matsumura, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998)
1136.
56. M .Wolcyrk, L. Kepinski, J. solid State Chem. 99(1992)409
57. Y.F. Yu Yao, J. Catal. 87 (1984) 152.
58. H.C. Yao and Y.F. Yao, J. Catal. 86 (1984) 254.
59. F.M. L. Johnson and J. Mooi, J. Catal. 103 (1987) 502.
60. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J. El Fallah, L.
Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion and O. Touret, J. Chem. Soc. Faraday
Trans 87 (1991) 1601.
61. A.E. Hughes, J.D. Gorman, P.J.K. Patterson and R. Carter, Surf. Int. Anal. 24 (1996) 634.
62. F.M.Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, V. Perrichon and R. Fréty, App. Catal. A: General 98
(1993) 99.
63. S. Bernal, F.J. Botana, R. Garcia, Z. Kang, M.L. Lopez, M. Pan, F. Ramirez and J.M.
Rodriguez-Izquierdo, Catal. Today 2 (1986) 653.
64. J.L.G. Fierro, J. Soria, J. Sanchez and J.M. Rojo, J. Solid State Chem. 66 (1987) 154.
65. Y .V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan and O. Touret, J. Chem. Soc.,
Faraday Trans. 90(1994)773.
66. N.Kakuta, N.Morishima, M.Kotubiki, T.Iwase, T.Muzishima, Y.Sato, S.Matsura, Applied
Surface Science (1997) 121
67. Z.C.Kang, L.Eyring, Journal of Solid State Chemistry. 155(2000) 129.
68. C.Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, Catal. Today. 50 (1999) 207.
69. S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Honda, H. Shimizu, Catal. Commun. , 4(2003)77.

70. M. Glinski, A. Koziol, D. Lomot, Z. Kaszkur, Appl. Catal. A: Gen. 323 **(2007)** 77.
71. M. Glinski, J. Szudybill, React. Kinet. Catal. Lett. 77 **(2002)** 335.
72. S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Matsumoto, Y. Kamimura, J. Catal. 184 **(1999)** 180.
73. S. Scir, S. Minic, C. Crisafulli, Appl. Catal. A: Gen. 235 **(2002)** 21.
74. Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, J. Catal. 256 **(2008)** 338.
75. M. Abid, R. Touroude, Catal. Lett. 69 **(2000)** 139.
76. A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, Angew. Chem. **(2005)**, 117, 4134–4137
77. W. Kuang, Y. Fan, Y. Chen, Catal. Today. 68 **(2001)** 75.
78. M. G. Kotur , Theoretical and Experimental Chemistry. 34 **(1998)**
79. R.G. Burns and V.M. Burns **(1979)** Manganese oxides. Ln R. G. Burns, Ed., Marine Minerals, Reviews in Mineralogy , Vol. 6, p. 1-46. Mineralogical Society of America, Washington.
80. M.M. Thackeray, Prog. Solid State Chem. 25 **(1997)** 1.
81. J.E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 96 **(1999)** 3447.
82. A.F Wells. Structural Inorganic Chemistry 5th edition Oxford Science publications (1984)
83. S. Geller, Acta Cryst. B27 **(1971)** 821.
84. M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumar Thermochemica Acta, 303 **(1997)** 171.
85. Y. Chang, J.G. McCarty, Catalysis Today. 30 **(1996)** 163.
86. M.A. Baltanas, A.B. Stiles, J.R. Katzer. Appl Catal A, 28 **(1986)** 13
87. HT.. Karlsson, H.S. Rosenberg, Ind Eng Chem, Process Res Dev, 23 **(1984)** 808
88. A.Nishino, Catal Today, 10 **(1991)** 107
89. X. Fu, J. Feng, H. Wanf, K. M. Ng, Catal. Commun. 10 **(2009)** 1844
90. J .Lei, Ch .Chun-hu, M .Vincent. Crisostomo , Applied Catalysis A: General. 355 **(2009)** 169.
91. L.Singoredjo, R. korcer, F.kaptejein , J .Moulijn , Appl Catal B, 1 **(1992)** 297
92. X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 115.
93. L. SHI^a, W. CHU, F. QU, J. HU, M. LI, J. Rare earths 26(6)**(2008)** 836.
94. W.Xingyi, K.Qian, Li dao. Applied Catalysis B: Environmental 86**(2009)** 166.
95. Y. Wu, Y. Zhang, M. Liu, Z. Ma. Catalysis Today 153 **(2010)** 170.
96. F. Arena , G. Trunfio, J. Negro , L. Spadaro . Applied Catalysis B: Environmental 85 **(2008)** 40.
97. F. Arena , G. Trunfio , J. Negro , L. Spadaro . Materials Research Bulletin 43 **(2008)** 539
98. X. Wu , S. Liu, D. Weng, F. Lin ; Catalysis Communications 12 **(2011)** 345.
99. A.F.J. Santiago , J.F. Sousa , R.C. Guedes , C.E.M. Jer^onimo , M. Benachour . Journal of Hazardous Materials B,138 **(2006)** 325.
100. S.T. Hussain, A. Safari, F. Larachi, J. Catal. 201 **(2001)** 153.
101. S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, F. Larachi, Catal. Today 62 **(2000)** 379.
102. S.M.Saqer, D.I.Kondarides, X.E.Verykios. Applied Catalysis B: Environmental 103**(2011)** 275.

103. H.L. Tana, X.Zhang, X.Huang, W. Shen, Catal. Commun. 12(**2011**)1361.
104. Z.yi Ding, L.Li, D.Wade, F.Gloyna. Ind.Eng.Res. 37 (**1998**) 1707
105. S.Imamura. Ind.Eng.Res. 38 (**1999**) 1743.
106. Q. Liang, X. Wu, D. Weng, H. Xu; Catalysis Today 139 (**2008**) 113–118.
107. J-Y. Luo, M. Meng *, J-S. Yao, X-G. Li, Y-Q. Zha, X. Wang, T-Y. Zhang. Applied Catalysis B: Environmental 87 (**2009**) 92.
108. M.Casapu, O. Krocher, M. Elsener. Applied Catalysis B: Environmental 88 (**2009**) 413.

Chapitre II

Préparation et

Caractérisation des

Catalyseurs

Dans ce chapitre, les principes des méthodes de préparation des catalyseurs utilisés dans ce travail seront exposés et une description des modes opératoires de la synthèse des matériaux préparés sera donnée par la suite. Enfin, les résultats des caractérisations des catalyseurs seront rapportés.

II.1. Les différentes méthodes de préparation

Le bon choix de la méthode de préparation permet d'obtenir des systèmes catalytiques avec des propriétés physiques et chimiques différentes, bien qu'ils aient des formulations identiques. En effet, le mode de synthèse influence la morphologie, la structure cristalline ainsi que les interactions entre les différentes composantes des solides, ce qui induira des activités et stabilités catalytiques différentes.

Dans le but d'obtenir des systèmes catalytiques avec une interaction optimale entre les différentes composantes, les méthodes de préparation doivent remplir les conditions suivantes :

- ✓ Préparation d'un solide de grande homogénéité.
- ✓ Obtention de grains de taille adéquate pour l'application envisagée.
- ✓ Obtention d'une surface spécifique élevée.

II.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 [1], l'acide oxalique [2,3] ou encore des sels de cyanure [4], et l'ammoniaque [5]. Le précipité mixte obtenu est filtré puis lavé. Le composé final, est obtenu par calcination du précurseur dans les conditions de température appropriée 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 :

- elle reste limitée aux cas où le précurseur mixte existe.

- la pureté du composé synthétisé peut être altérée par la présence d'éléments étrangers ayant également précipités ou ayant été piégés dans la masse du coprécipité.
- le choix de l'agent précipitant qui doit permettre la précipitation simultanée des différents cations.

II.1.2. Méthode citrate

Cette méthode de synthèse a été proposée pour la première fois par Delmon et al. [6] à la fin des années soixante, comme une méthode alternative à la coprécipitation et la méthode céramique pour la synthèse de matériaux et de catalyseurs. Cette méthode a suscité un intérêt croissant durant les deux dernières décennies notamment pour la synthèse des solutions solides [7]. En effet, il a été montré que cette voie de synthèse conduit à des produits très homogènes, à une grande dispersion des sels précurseurs; elle limite le phénomène de frittage et assure un bon contrôle de la stœchiométrie [8-13]. Le protocole expérimental de la méthode consiste à complexer les sels précurseurs avec une solution concentrée d'acide citrique. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant au moins 20 heures. La solution est ensuite concentrée par évaporation lente de l'eau [7].

II.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 à d'autres méthodes. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire, stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette méthode est le mouillage du support solide par les sels précurseurs de la phase active en solution dans l'eau, suivie d'un séchage puis d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

II.2. Préparation des catalyseurs

Deux séries de catalyseurs à base de manganèse et de cérium avec un rapport molaire Mn/Ce fixe et égale à 1 ont été préparées :

- Les oxydes mixtes massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ préparés par différentes méthodes (coprécipitation classique, coprécipitation redox et citrate).
- Les oxydes mixtes supportés: $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparés par la méthode d'imprégnation.

Le tableau II.1 donne quelques caractéristiques des précurseurs utilisés lors de la préparation.

Tableau II.1 : Caractéristiques des sels précurseurs et des réactifs utilisées dans les différentes synthèses.

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Marque	Pureté(%)
Ammoniaque	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	17.03	Sigma aldrich	25
Carbonate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	114	Prolabo	98
Acide citrique	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$	192.12	Sigma aldrich	99.5
Nitrate de manganèse	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	178.95	Alfa Aesar	Solution aqueuse 50% W/W(d=1.54) Contient 0.1% d'acide nitrique
Nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	434.23	Merck	98.5
Acétate de manganèse	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245.09	Merck	99
Gamma alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	101.96	Merck	99.5

II.2.1. Préparation des oxydes mixtes massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

Les solides $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (un rapport molaire Mn/Ce=1) ont été synthétisé par trois méthodes de préparation qui sont : la coprécipitation, la coprécipitation redox et la méthode citrate.

II.2.1.1. Préparation de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ par la méthode de coprécipitation de carbonates

Les oxydes purs MnO_x , CeO_2 et leur oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ont été préparés par une simple précipitation des carbonates correspondants.

Une solution de carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est ajoutée progressivement à une solution contenant un mélange de nitrates de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) et de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) dans une proportion correspondant à un rapport molaire $\text{Mn/Ce}=1$. La précipitation se fait à pH contrôlé et constant (10), ajusté par ajout d'une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3\text{,H}_2\text{O}$ (3M). Le précipité obtenu est séché à 100°C pendant 12 heures, puis broyé et calciné à 400°C et 500°C pendant 5 heures. Les solides préparés par cette méthode seront notés MnCe-CPC-T , où T représente la température de calcination. Les oxydes purs de manganèse et de cérium ont été préparés suivant le même protocole. Les différentes étapes de préparation sont schématisées sur la figure II.1.

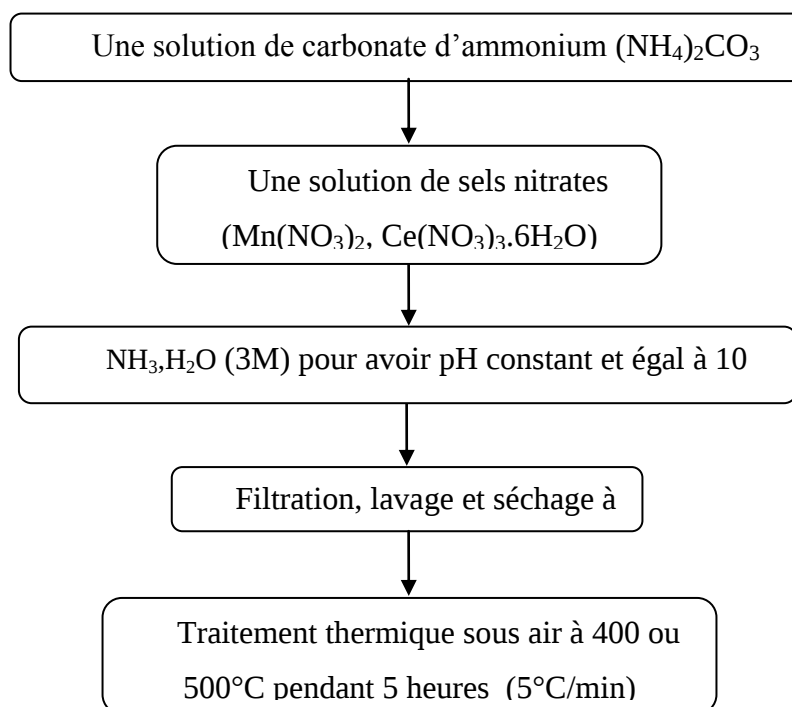
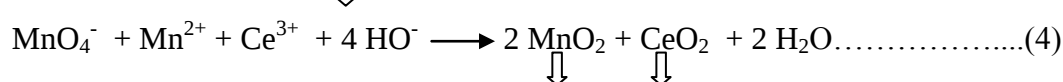
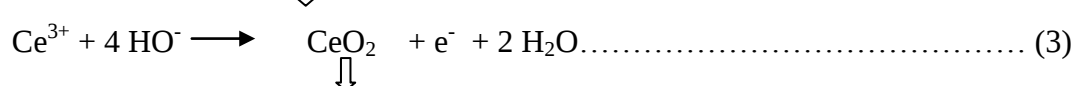
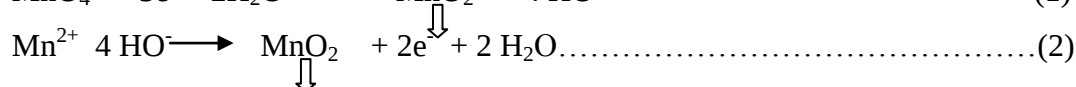
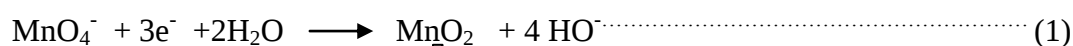


Figure II.1 : les différentes étapes de la préparation des oxydes MnO_x , CeO_2 et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ par la méthode de coprécipitation de carbonates.

II.2.1.2. Préparation par la méthode de coprécipitation rédox

La méthode de coprécipitation rédox repose sur le principe d'une précipitation simultanée de deux espèces à l'échelle atomique, ce qui permet une distribution homogène des composantes du précipité final [14-18]. Dans le cas de l'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, il y a précipitation simultanée des oxydes de cérium et de manganèse selon les réactions suivantes :



Dans cette méthode, le manganèse provient de deux sources: KMnO_4 et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Une solution de KMnO_4 est ajoutée, goutte à goutte, à la solution contenant les nitrates de manganèse, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, et les nitrates de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, le mélange est soumis à une agitation à 60°C et le pH est ajusté constamment à 8 par un ajout progressif d'une solution de KOH (0.2M). Les rapports molaires des précurseurs $\text{KMnO}_4/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ont été fixés à 3/2/5. Après filtration et lavage, le précipité obtenu est séché à 100°C pendant 12 heures.

Le solide, préparé par cette méthode, est calciné à 400°C et 500°C pendant 5 heures avec une montée de 5°C/min. Les solides préparés par cette méthode seront notés MnCe-CR-T , où T représente la température de calcination. Les principales étapes de cette préparation sont représentées sur la figure (II.2).

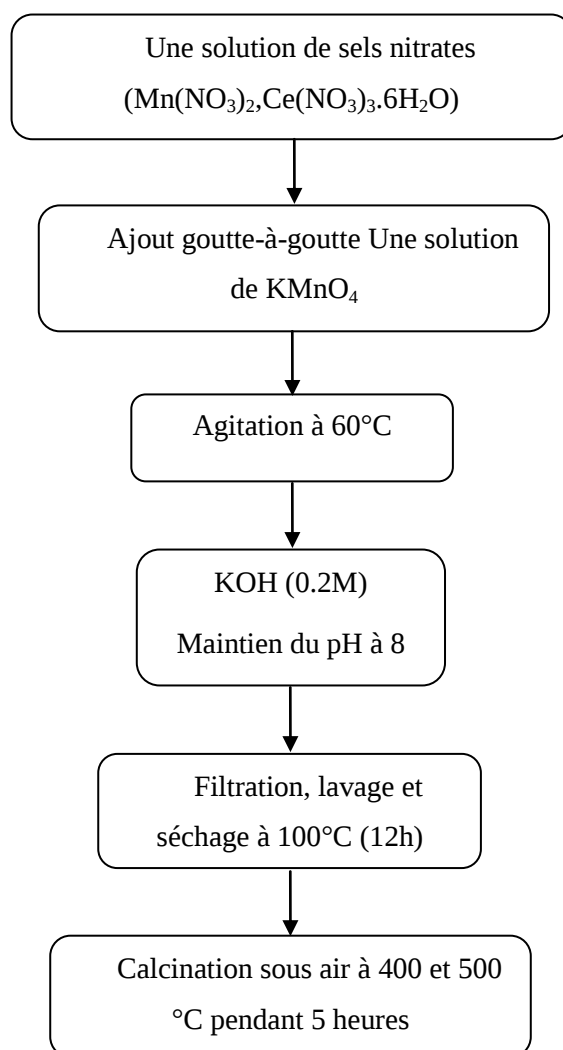


Figure II.2 : Les différentes étapes de la préparation de l'oxyde MnO_x-CeO₂ par la précipitation redox.

II.2.1.3. Préparation de l'oxyde mixte par la méthode de coprécipitation d'hydroxydes

Dans le but d'élucider le rôle du potassium dans l'activité du solide préparé par la méthode rédox, un solide Mn-Ce-O a été préparé par coprécipitation des hydroxydes correspondants en utilisant la potasse comme agent précipitant.

Une solution d'hydroxyde de potassium KOH (2M) est ajoutée progressivement à une solution contenant un mélange de nitrates de manganèse Mn(NO₃)₂ et de cérium Ce(NO₃)₃ dans une proportion correspondant à un rapport molaire Mn/Ce= 1 et

maintenue constamment sous agitation. Lorsque le pH atteint 10, l'ajout de KOH est arrêté et la suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 2 heures.

Après filtration et séchage, le précipité obtenu est séché à 100°C pendant 12 heures, puis broyé et calciné à 500°C pendant 5 heures. Le solide préparé par cette méthode sera noté MnCe-CPOH-500, où 500 représente la température de calcination.

II.2.1.4. Préparation de l'oxyde mixte par la méthode citrate

Une solution d'acide citrique est ajoutée à une solution contenant les nitrates de cérium, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, et de manganèse, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, dans un rapport : Acide citrique/(Mn+Ce) = 1 (excès d'acide citrique). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant toute la nuit. La solution est ensuite concentrée par évaporation lente de l'eau à 60°C dans un rota-vapeur. Le gel final est séché à 100°C pendant 12 heures, puis calciné à 400°C et 500°C pendant 5 heures avec une montée de 5°C/min. Les solides préparés par cette méthode seront notés MnCe-CIT-T, où T représente la température de calcination.

La figure (II.3) schématise le protocole suivi lors de la préparation de ces catalyseurs:

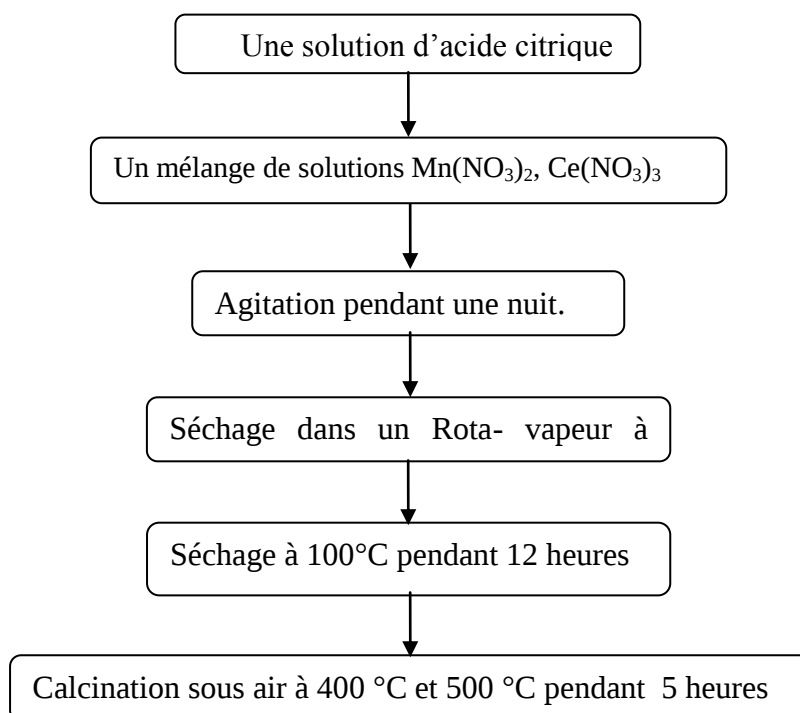


Figure II.3: Les différentes étapes de la préparation du solide MnO_x-CeO₂ par la méthode citrate.

II.2.2. Préparation des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Mn/CeO_2

II.2.2.2. Préparation de Mn/CeO_2

Le solide Mn/CeO_2 a été préparé par imprégnation de la cérine commerciale.

Une quantité d'oxyde de cérium commercial est mise en suspension dans une solution d'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de manière à avoir un rapport molaire $\text{Mn/Ce} = 1$. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante et l'excès d'eau est évaporé ensuite à 80°C .

Le produit obtenu est séché à l'étuve pendant 12 heures à 100°C puis calciné à 500°C pendant 5 heures avec une montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure (II.4) schématise le protocole suivi lors de la préparation de ce catalyseur:

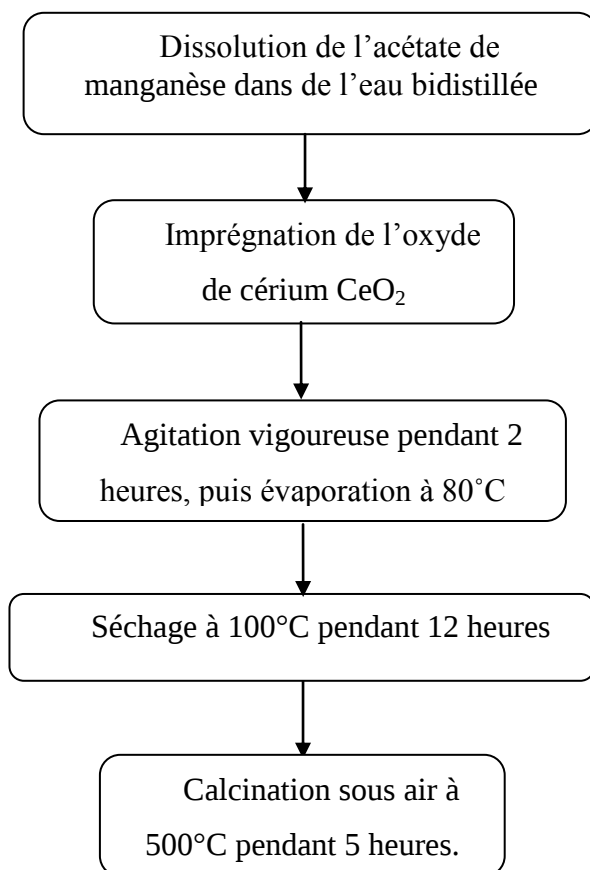


Figure II.4: Les différentes étapes de préparation du catalyseur Mn/CeO_2 .

II.2.2.1. Préparation de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'oxyde mixte $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été préparé par la coimprégnation d'une alumine- γ , de manganèse et de cérium avec un pourcentage massique total de 10%.

Le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a d'abord été activé par un traitement thermique à 500°C, sous air pendant 3 heures. Une quantité d'alumine- γ est mise en contact avec une solution contenant un mélange de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, dans un rapport molaire $\text{Mn/Ce}=1$. La suspension obtenue est agitée pendant 2 heures à température ambiante. L'excès d'eau est évaporé par chauffage à 80°C, tout en maintenant l'agitation. La pâte obtenue est séchée à l'étuve pendant 12 heures à 100°C puis calcinée à 500°C pendant 5 heures avec une montée de 5°C/min.

Les mono-oxydes supportés, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% en poids de manganèse) et $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% en poids de cérium) ont été préparés suivant le même protocole expérimental.

La figure (II.5) schématise le protocole suivi lors de la préparation de ces catalyseurs:

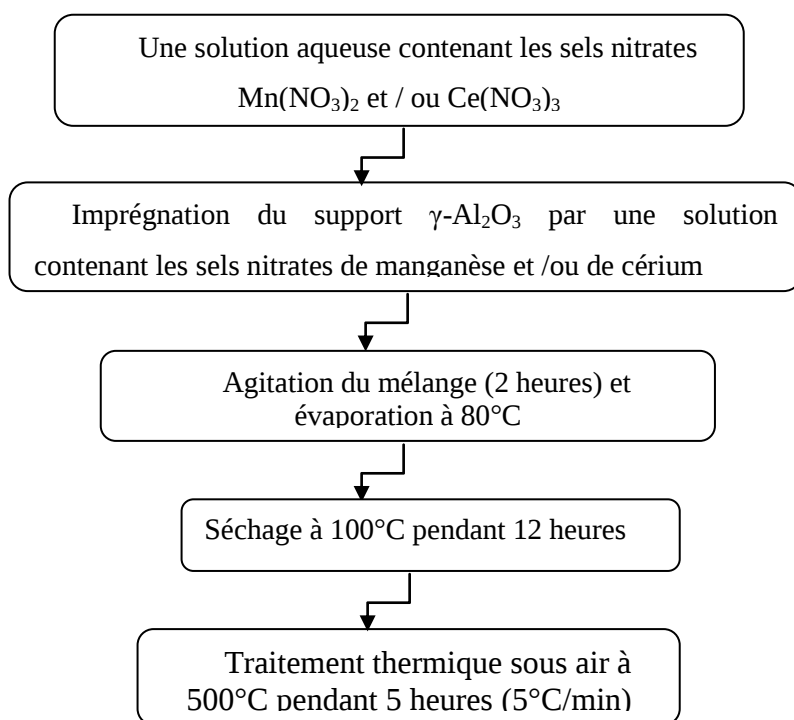


Figure II.5 : Les différentes étapes de préparation des solides supportés sur alumine

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1. Analyse structurale par Diffraction des rayons X

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux préparés et de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température de calcination et de la méthode de préparation.

Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées aux fichiers de références PDF-ICDD, citées ci-dessous :

CeO_2 (JCPDF #34-0394)

Mn_3O_4 (JCPDF#24-0734)

Mn_2O_3 (JCPDF#41-1442)

MnO_2 (JCPDS #24-0735)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDF#29-0063)

II.3.1.1. Catalyseurs massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

✓ Solides calcinés à 400°C

Les diffractogrammes des solides MnO_x , CeO_2 et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 400°C sont représentés sur la figure II.6.

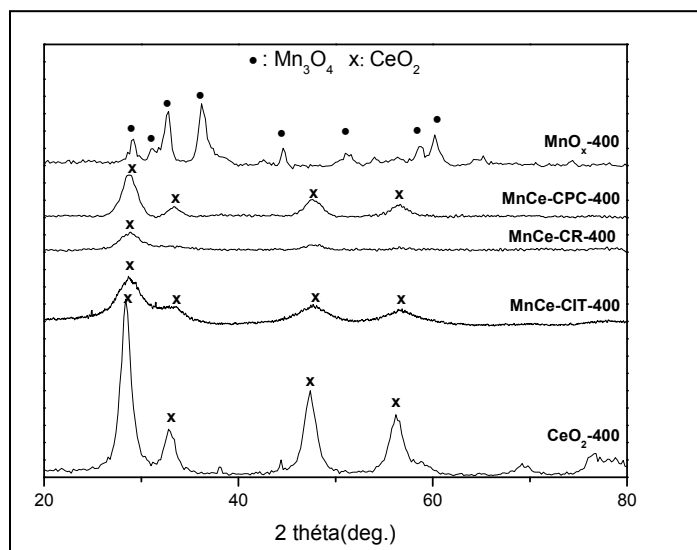


Figure II.6 : Diffractogrammes des solides CeO_2 , MnO_x et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400°C.

L'examen des diffractogrammes des oxydes massiques calcinés à 400°C permet de faire les observations suivantes:

- ✓ L'oxyde de manganèse pur, calciné à 400°C, est constitué principalement de l'oxyde Mn_3O_4 caractérisé par les raies situées à $2\theta = 23.4^\circ, 33.1^\circ, 38.3^\circ, 45.2^\circ, 49.6^\circ$ et 55.3° .
- ✓ L'oxyde de cérium pur présente la structure de la cérine CeO_2 , qui cristallise dans un système CFC type fluorine, dont les raies caractéristiques sont situées à $2\theta = 28.8^\circ, 33.0^\circ$ et 47.7°

Pour les oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, on remarque, d'abord, qu'ils sont moins bien cristallisés que les oxydes purs et que parmi les trois oxydes, le solide préparé par la coprécipitation présente la meilleure cristallinité. Pour les diffractogrammes des oxydes mixtes, on remarque que seules les raies de diffraction dues à la cérine, CeO_2 qui sont observées. En effet, aucune raie attribuable à un oxyde de manganèse n'a été identifiée. Néanmoins, un léger déplacement des raies les plus intenses de la

cérine est observé (Figure II.7), ce déplacement pourrait indiquer qu'une partie du manganèse s'introduit dans le réseau cristallin de la cérine, en effet, la comparaison des valeurs des rayons des ions Mn^{2+} (0.0117 nm), Mn^{3+} (0.066 nm), Mn^{4+} (0.06 nm) et Ce^{4+} (0.094 nm) serait en faveur de cette suggestion. La formation de solutions solides Ce-Mn-O entre le manganèse et l'oxyde de cérium CeO_2 a déjà été rapportée dans la littérature [19-23]. Le déplacement des raies de la cérine est dû à une diminution du paramètre de la maille (Tableau II.2).

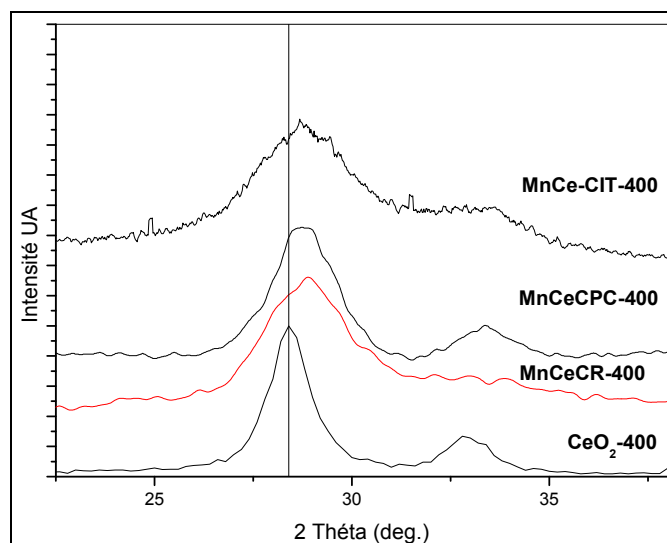


Figure II.7 : Déplacement de la raie (111) de la cérine pour les oxydes mixtes calcinés à 400°C.

Tableau II.2 : Paramètre de la maille de la cérine pour les oxydes mixtes calcinés à 400°C.

Solide	T calcination (°C)	2 théta (deg.)	d _{hkl} (Å)	a (Å)
CeO ₂ -400	400	28,436	3.136	5,432
MnCe-CPC-400	400	29,068	3.069	5,316
MnCe-CR-400	400	29,237	3.052	5,286
MnCe-CIT-400	400	28,748	3,103	5,374

Par ailleurs, les oxydes préparés par la méthode de coprécipitation présente des raies de cérine mieux résolues que celles des deux autres solides.

✓ Solides calcinés à 500°C

Les diffractogrammes des solides MnO_x , CeO_2 et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 500°C sont représentés sur la figure II.3.

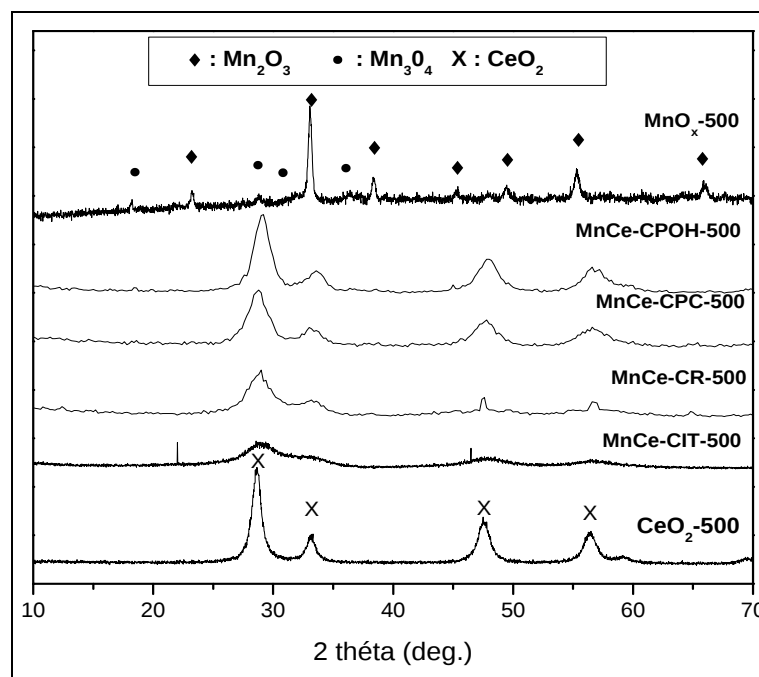


Figure II.8 : Diffractogrammes des solides massiques calcinés à 500°C.

L'examen du diffractogramme de l'oxyde de manganèse pur, calciné à 500°C, indique que celui-ci est constitué principalement de la phase Mn_2O_3 caractérisée par les raies situées à $2\theta = 23.4^\circ$, 33.1° et 55.3° avec une proportion minoritaire de Mn_3O_4 dont les raies caractéristiques sont situées à $2\theta = 18.3^\circ$, 31.9° et 36.4° . L'élévation de la température de calcination favorise, donc, la phase Mn_2O_3 par rapport à la phase Mn_3O_4 . La structure de la cérine, quand à elle, ne change pas en fonction de la température de calcination.

Les oxydes mixtes, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, préparés par différentes méthodes et calcinés à 500°C, ne présentent en DRX que les raies de la cérine, tout comme les solides calcinés à 400°C, indiquant ainsi que la structure des oxydes mixtes, Ce-Mn, ne varie pas en fonction de la température de calcination, ce qui est en bonne cohérence avec l'étude de Machida et al. [24] qui montrent que pour un même rapport, Mn/Ce, la structure des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ reste inchangée pour des températures de calcination inférieures ou égales à 500°C.

La figure II.9 et le tableau II.3 illustrent le déplacement de la raie (111) de la cérine et la diminution de son paramètre de maille dans les oxydes mixtes calcinés à 500°C.

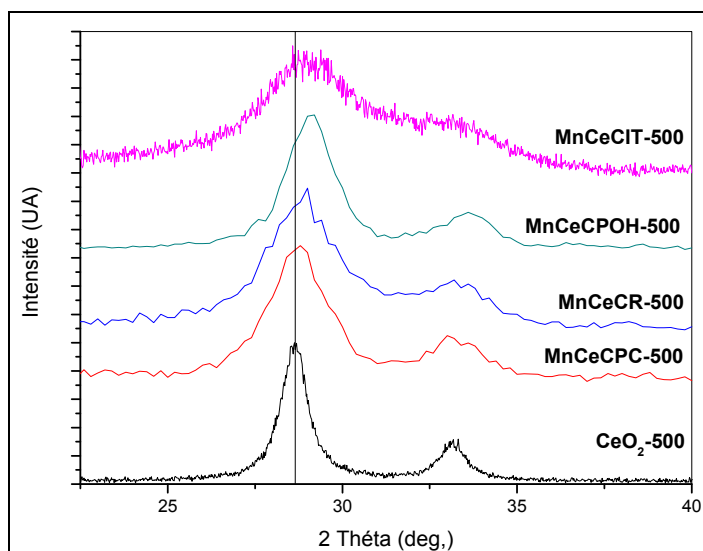


Figure II.9 : Déplacement de la raie (111) de la cérine pour les oxydes mixtes calcinés à 500°C.

Tableau II.3 : Paramètre de la maille de la cérine pour les oxydes mixtes calcinés à 500°C.

Solide	T calcination (°C)	2 théta (deg.)	d _{hkl} (Å)	a (Å)
CeO ₂ -500	500	28.44	3.135	5,429
MnCe-CPC-500	500	28.67	3.111	5,388
MnCe-CR-500	500	28.859	3.091	5,354
MnCe-CIT-500	500	28,918	3,085	5,343
MnCe-CPOH-500	500	29,027	3,074	5,324

✓ Détermination de la taille des cristallites

Le tableau suivant regroupe les tailles des cristallites CeO₂, Mn₂O₃ ou Mn₃O₄ des différents oxydes massiques

Solide	2 théta	Taille des cristallites (nm)
CeO ₂ -400	28,42	6,36
CeO ₂ -500	28,63	8,04
MnCe-CPC-400	28,79	4,33
MnCe-CR-400	28,81	3,21
MnCe-CIT-400	28,84	2,77
MnCe-CPC-500	28,73	4,07
MnCe-CR-500	28,88	3,41
MnCe-CPOH-500	29,08	4,98
MnO _x -400	36,32	8,94
MnO _x -500	33,07	22,31

On remarque que :

- ✓ le solide préparé par la méthode citrate possède la plus faible taille des cristallites parmi les différents oxydes mixtes.
- ✓ Les oxydes purs possèdent des tailles de cristallites plus élevées que celles des oxydes mixtes. Le dopage de la cérine par le manganèse inhibe la croissance cristalline.
- ✓ L'oxyde de manganèse est plus sujet au frittage que la cérine, en effet, la taille des cristallites de l'oxyde de manganèse augmente considérablement lorsque la température de calcination augmente.

II.3.1.2. Les catalyseurs supportés

✓ Catalyseur Mn/CeO₂

La **figure II.10** représente les diagrammes de diffraction de rayons X de la cérine commerciale et de la cérine imprégnée d'oxyde de manganèse calciné à 500°C.

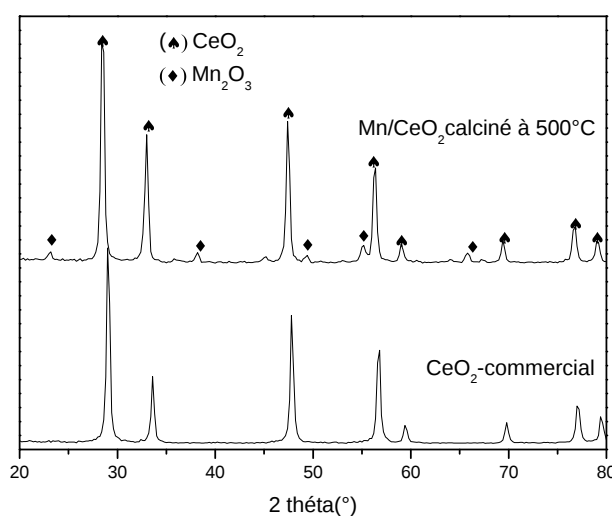


Figure II.10 : Diffractogramme du solide (Mn/CeO₂).

Le diffractogramme du solide Mn/CeO₂ calciné à 500°C montre à côté des raies de diffraction de la cérine des raies de faible intensité correspondant à l'oxyde Mn₂O₃. Néanmoins, l'intensité faible des raies comparée à la teneur élevée du manganèse (32% en masse) pourrait être expliquée soit par une grande dispersion de l'oxyde de manganèse à la surface du support (taille des particules <5nm) ou alors par la

formation d'une solution solide entre le manganèse et l'oxyde de cérium ou encore par une combinaison des deux phénomènes.

✓ Catalyseur Mn-Ce/Al₂O₃

La **figure II.11** représente les diffractogrammes des solides MnO₂, CeO₂ et MnO_x-CeO₂ supportés sur γ -Al₂O₃ et calcinés à 500°C.

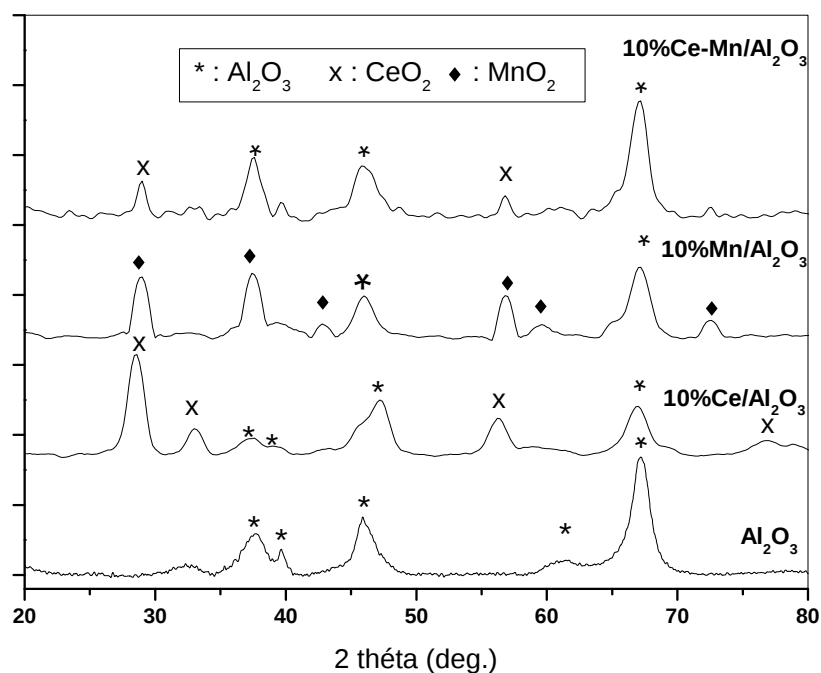


Figure II.11 : diagramme de diffraction de rayons X des solides supportés sur alumine calcinés à 500°C.

Le diffractogramme du support seul présente les raies caractéristiques de l'alumine gamma situées à $2\theta = 37.7^\circ$, 45.6° et 67° .

L'examen des diffractogrammes obtenus pour les différents solides supportés sur alumine montre que :

- Lorsque le manganèse est supporté seul sur l'alumine, le diffractogramme présente, en plus des raies de l'alumine- γ , les raies du dioxyde de manganèse.
- Pour le solide 10%Ce/Al₂O₃, des raies intenses de l'oxyde de cérium apparaissent à côté de celles de l'alumine.

- Pour l'oxyde mixte Mn-Ce supporté sur alumine, seules les raies de la cérine et de l'alumine sont présentes sur le diffractogramme de ce solide.

L'absence de raies correspondant à l'oxyde de manganèse, dans le cas de l'oxyde mixte supporté, pourrait être attribuée à la formation d'une solution solide entre le manganèse et le cérium.

II.3.1.3. Conclusion

L'examen par DRX des différents solides étudiés, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La structure de la cérine préparée par coprécipitation de carbonates ne dépend pas de la température de calcination alors que celle de l'oxyde de manganèse préparé par la même méthode varie lorsque la température de calcination passe de 400 à 500°C. En effet, l'oxyde de manganèse est constitué de la phase Mn_3O_4 après calcination à 400°C, alors qu'à 500°C, la phase Mn_2O_3 devient majoritaire en présence de traces de Mn_3O_4 .
- La formation d'une solution solide entre le manganèse et l'oxyde de cérium CeO_2 a été mise en évidence pour les oxydes mixtes MnO_x-CeO_2 , massiques et suggérée pour les oxydes supportés.
- La solution solide Mn-Ce-O se forme quelle que soit la méthode de préparation et la température de calcination.
- Les méthodes citrate et coprécipitation rédox conduisent à la formation de solides moins bien cristallisés que les solides préparés par coprécipitation classique.

II.3.2. Analyse texturale des solides

II.3.2.1. les oxydes massiques MnO_x-CeO_2

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs ont été déterminés par les méthodes BET et BJH respectivement en utilisant les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote obtenus pour les oxydes purs MnO_x et CeO_2 calcinés à 500°C sont représentées sur la **figure II.12**.

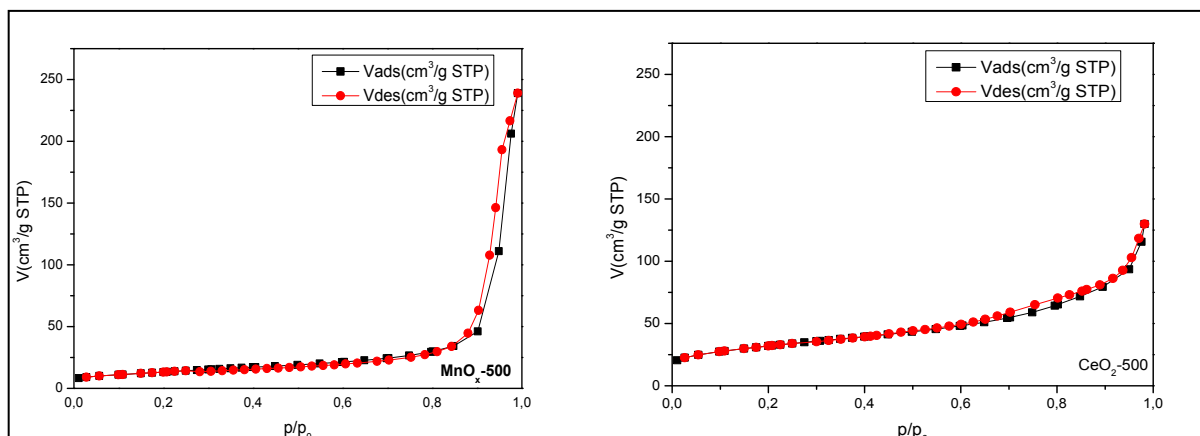


Figure II.12 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sur les solides MnO_x et CeO_2 calcinés à 500°C .

L'isotherme d'adsorption d'azote obtenue pour l'oxyde de manganèse s'apparente à une isotherme de type II (classification de l'IUPAC [25]) qui est observée pour les solides non poreux ou macroporeux, l'augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée sur la surface de ce solide à haute pression permet de déduire que le solide contient essentiellement des macropores. L'isotherme d'adsorption obtenue sur l'oxyde de cérium s'apparente aussi à un type II avec une pente de la partie linéaire de la courbe, supérieure à celle observée pour l'oxyde de manganèse indiquant que la surface externe est plus importante dans le cas de la cérine.

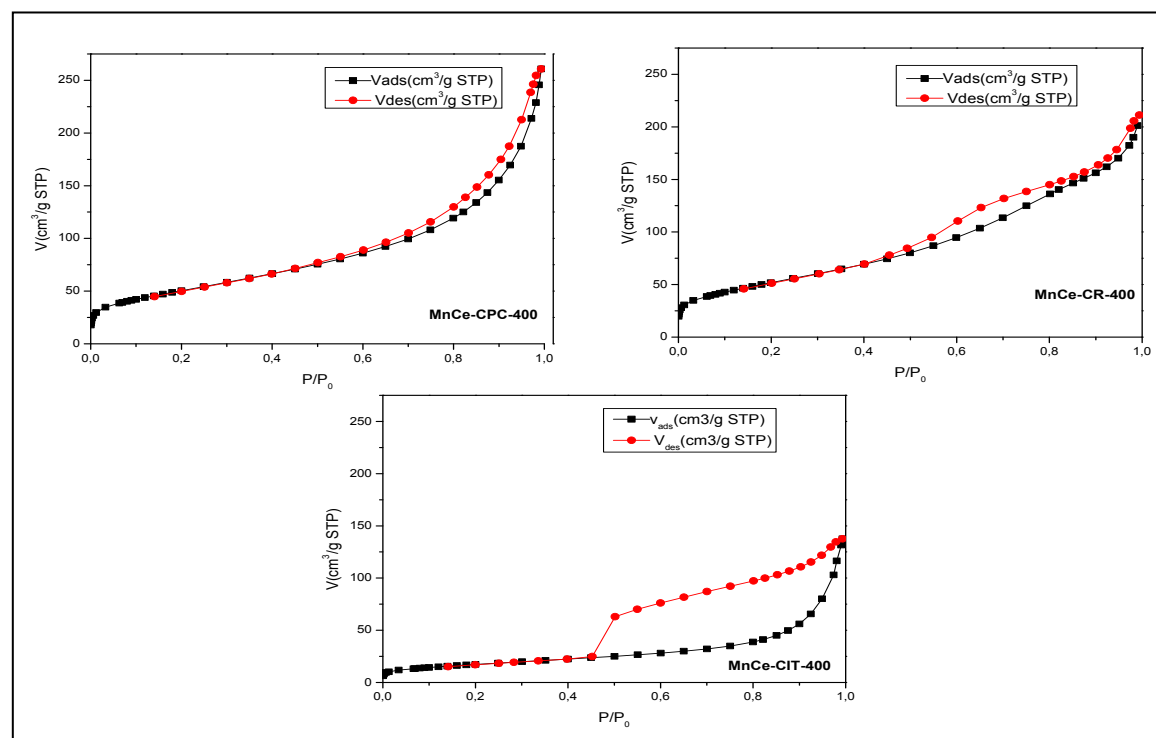


Figure II.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des solides $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400°C .

La figure II.13 regroupe les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote obtenues pour les oxydes mixtes calcinés à 400°C.

Comparés aux oxydes purs, les oxydes mixtes présentent des isothermes d'adsorption de type IV avec des boucles d'hystérésis bien perceptibles sur les courbes de désorption. Ces isothermes sont caractéristiques des solides mésoporeux, néanmoins, les isothermes de type IV possèdent généralement un palier de saturation aux hautes pressions relatives, l'absence de ce palier sur les isothermes d'adsorption des solides Mn-Ce suggérerait la présence de macropores (>50nm) en plus des mésopores (2-50nm). Les boucles d'hystérésis des deux solides préparés par coprécipitation classique ou rédox appartiennent au type H3 tandis que le solide préparé par citrate présente, lui, une boucle de type H2, ce dernier type est caractéristique de l'existence de pores en forme d'encriers avec des bouches étroites et des corps larges. Le type H3 est lui observé pour des solides constitués de particules plates formant des pores en forme de fentes.

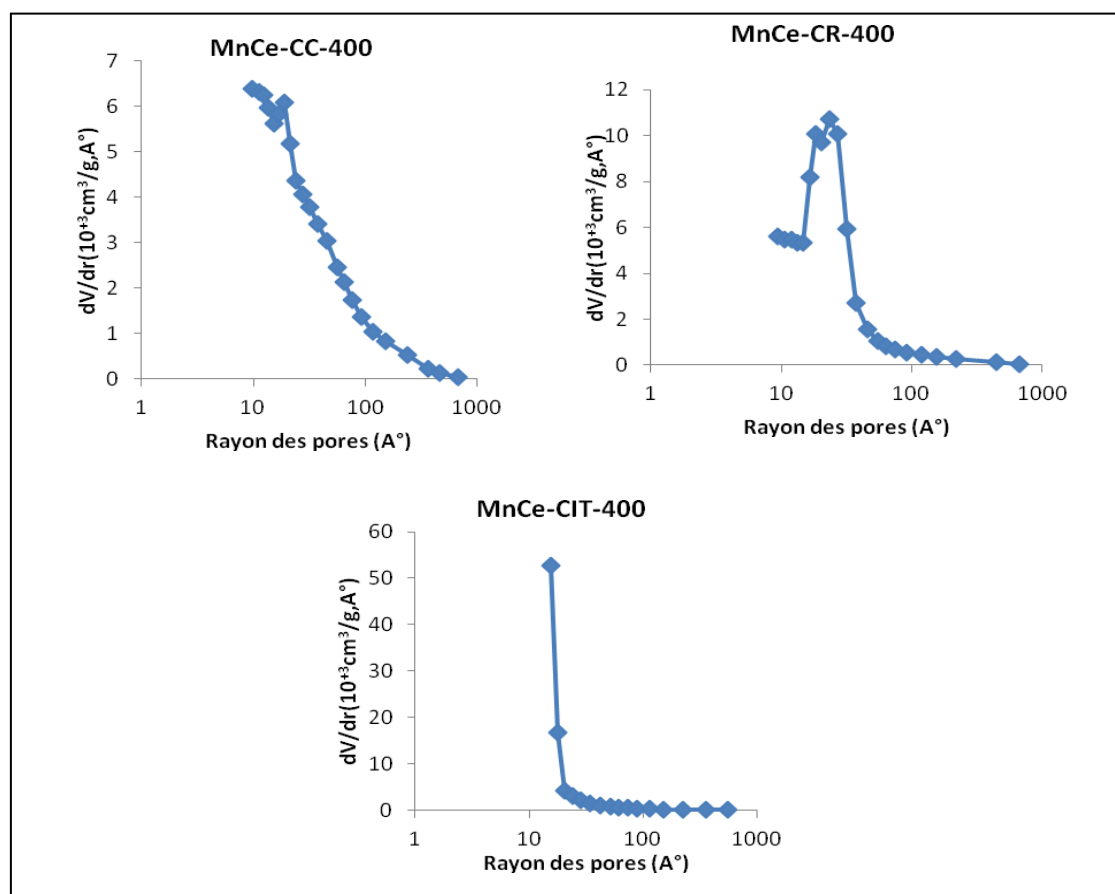


Figure II.14 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sur les solides $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400°C.

La distribution de la taille des pores représentée sur la figure II.14 montre que le solide préparé par la méthode citrate présente une distribution de la taille des pores très étroite s'étalant entre 15 et 28 Å, le solide préparé par la coprécipitation rédox présente une distribution plus large s'étalant entre 9 et 118 Å, tandis que le solide préparé par coprécipitation classique présente une distribution encore plus large de la taille des pores allant de 10 à 400 Å.

Il en ressort que la méthode citrate conduit à une texture plus régulière et présentant des pores plus petits.

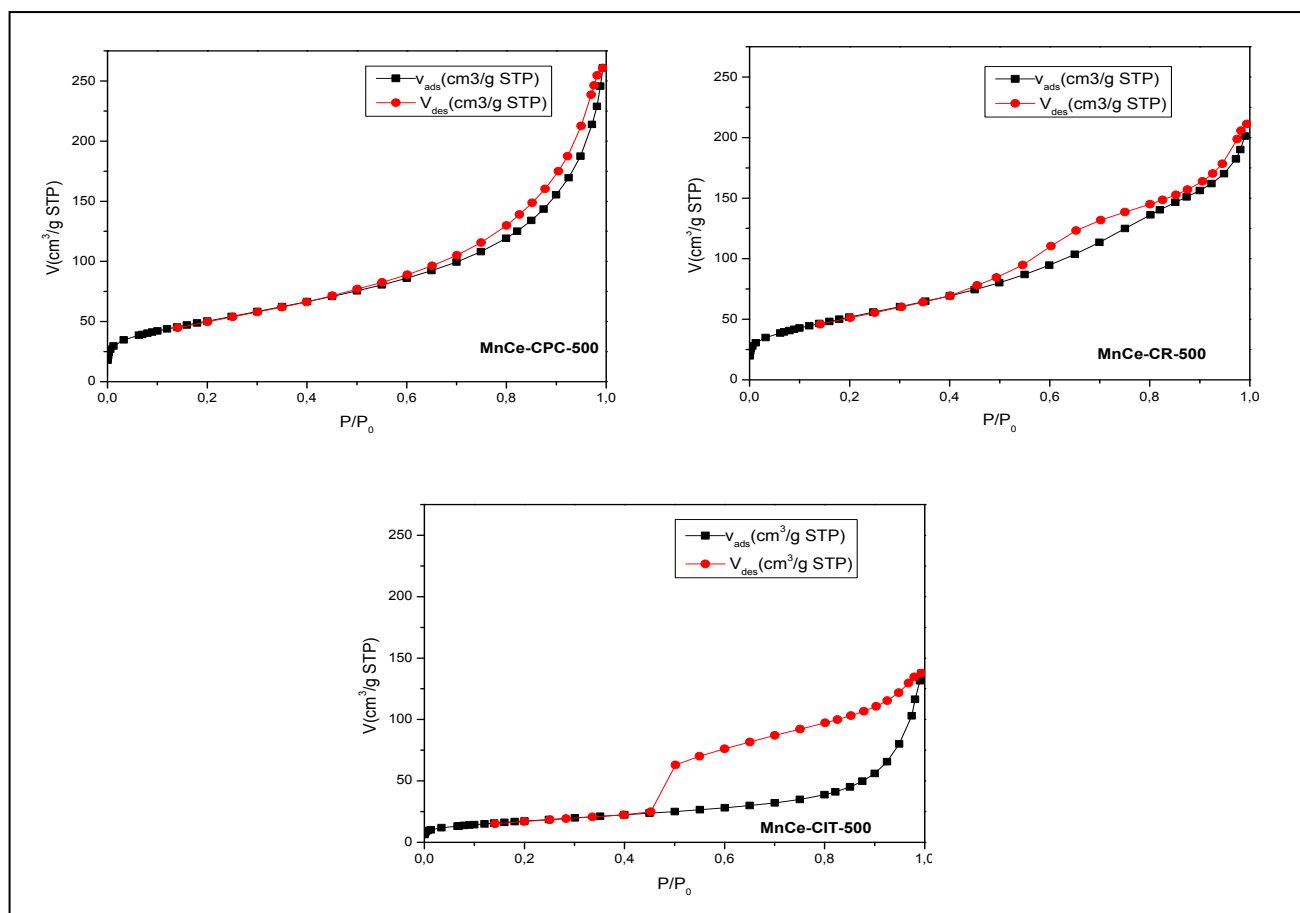


Figure II.15 : Isothermes d'adsorption-désorption des solides $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 500°C.

La figure II.15 regroupe les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les oxydes mixtes massiques calcinés à 500°C.

Les isothermes d'adsorption-désorption des oxydes massiques calcinés à 500°C sont très similaires à celles obtenues pour les mêmes solides calcinés à 400°C,

indiquant que les textures sont pratiquement inchangées avec néanmoins une diminution de la quantité d'azote adsorbée dans le cas des solides calcinés à 500°C traduisant une contraction des pores.

Les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres des pores des oxydes mixtes et purs sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Surfaces BET, volumes et les diamètres des pores des solides synthétisés par différentes méthodes.

Catalyseur	Méthode de préparation	Température de calcination	Surface BET(m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
CeO ₂	Coprécipitation des carbonates	500°C	113.2	0.16	9
MnO _x	Coprécipitation des carbonates	500°C	47.7	0.33	26.4
MnO _x -CeO ₂	Coprécipitation des carbonates	500°C	156.4	0.41	10
	Coprécipitation-rédox	500°C	134.8	0.25	6.5
	Citrate	500°C	79.4	0.20	5
MnO _x -CeO ₂	Coprécipitation des carbonates	400°C	183.5	0.41	8.1
	Coprécipitation rédox	400°C	190.1	0.34	5.8
	Citrate	400°C	63.3	0.21	5

De manière globale, l'examen des résultats de la mesure des aires spécifiques des différents solides massiques calcinés à 400 et 500°C permet de dégager les remarques suivantes :

- Les surfaces spécifiques des oxydes mixtes sont toujours plus élevées que celles des oxydes purs et ce quelle que soit la méthode de préparation. Ce résultat rejoint plusieurs résultats obtenus dans la littérature pour plusieurs systèmes d'oxydes mixtes: Mn-Ce [26, 27] ; Cu-Ce [28,29]; Co-Ce [30]; Cu-Mn [31] ; Mn-Fe [32] Mn-Sn [17] et Ce-Zr [33].

- L'augmentation de la température de calcination de 400 à 500°C conduit à une légère diminution des surfaces spécifiques des oxydes mixtes préparés, à l'exception du solide préparé par la méthode citrate. La diminution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination peut être expliquée par une augmentation de la taille des particules à 500°C. Dans le cas de l'oxyde préparé par la méthode citrate, une légère augmentation de la surface spécifique est observée (63.3 à 79.4 m²/g) lorsque la température de calcination passe de 400 à 500°C.
- La comparaison des surfaces spécifiques des oxydes mixtes MnO_x-CeO₂, préparés par différentes méthodes, montre que la méthode citrate conduit à la plus faible surface spécifique (63.3 et 79.4 m²/g pour des températures de calcination de 400 et 500°C respectivement) par rapport aux oxydes mixtes préparés par les méthodes coprécipitation classique et rédox, montrant ainsi que les propriétés texturales des solides massiques sont fortement influencées par la méthode de préparation.
- D'une manière générale, on peut remarquer que les diamètres et les volumes de pores des oxydes mixtes suivent la même variation que celle de la surface spécifique pour les deux températures de calcination.
- Les matériaux préparés ont des diamètres de pores compris entre 5 et 26.3 nm indiquant que l'on est en présence de solides mésoporeux caractérisés par des diamètres situés entre 2 et 50nm.

II.3.2.2. les solides supportés

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs supportés ont été déterminés par les méthodes BET et BJH respectivement en utilisant les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote représentées sur la figure **II.16**.

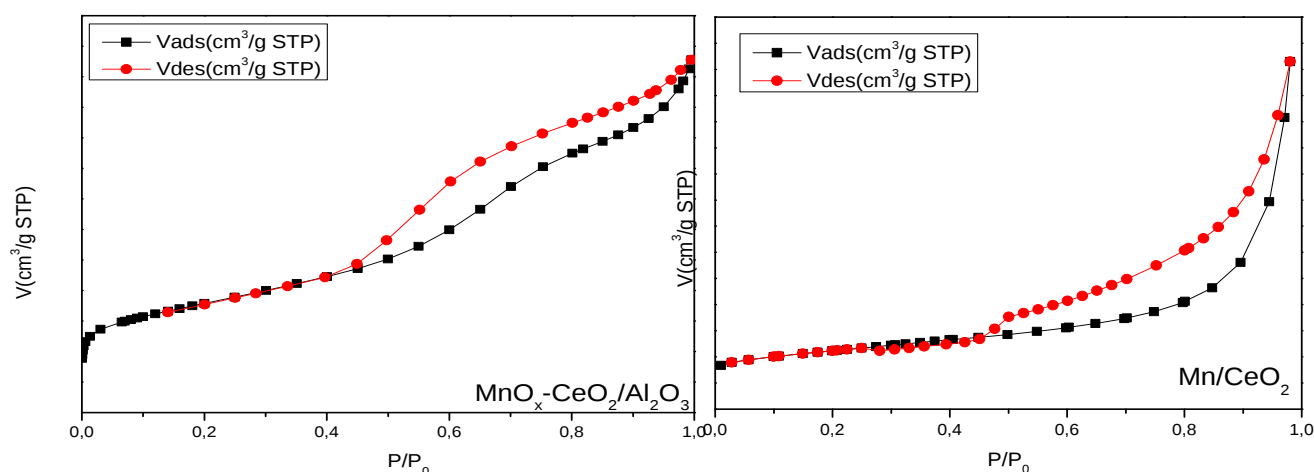


Figure II.16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les solides supportés Mn/CeO₂ et MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃ calcinés à 500°C.

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption des solides supportés MnO₂/CeO₂ et MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃ se rapproche de l'isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de l'isotherme de désorption de type H3 ce qui montre que les solides sont mésoporeux et qu'ils sont constitués de particules plates formant des pores en forme de fentes.

➤ Détermination des aires spécifiques des solides supportés

Le tableau II.5 regroupe les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres de pores des solides supportés Mn/CeO₂ et MnO_x-CeO₂/Al₂O₃.

Tableau II.5 : Surfaces spécifiques des solides supportés

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Mn/CeO ₂	11.4	0.04	8.5
Al ₂ O ₃	130	0.5	5.4
MnO _x -CeO ₂ /Al ₂ O ₃	94.4	0.17	5.2

Les résultats consignés dans le tableau ci-dessus nous permettent de faire les remarques suivantes :

- La cérine, CeO₂, imprégné par le manganèse, possède une faible surface spécifique, ce qui serait en faveur de la supposition émise plus haut concernant

la formation d'une solution solide, en effet, la valeur de la surface spécifique de ce solide conjugué avec la forte teneur en manganèse devrait se traduire par la formation de particules d'oxyde de manganèse produisant des raies en DRX avec une intensité plus importante que celle trouvée ici.

- La co-imprégnation du manganèse et du cérium sur l'alumine conduit à un solide possédant une surface spécifique et un volume poreux plus faibles que ceux de l'alumine.
- Les matériaux préparés possèdent des diamètres de pores moyens compris entre 5 et 8 nm confirmant le caractère mésoporeux de ces solides.

II.3.3. Conclusion

Les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs préparés montrent bien que le choix de la méthode de préparation est un facteur important et essentiel pour l'obtention de matériaux avec des propriétés structurales et texturales intéressantes. Les principales conclusions tirées sont les suivantes :

✓ La diffraction des rayons X a montré la formation d'une solution solide entre le manganèse et le cérium, où les ions de manganèse pénètrent dans la matrice de la cérine et ce pour les deux températures de calcination 400 et 500°C et quelle que soit la méthode de préparation. Cette solution solide semble se former même dans le cas d'une imprégnation du manganèse sur l'oxyde de cérium ou encore dans le cas d'une coimprégnation du manganèse et du cérium sur l'alumine.

✓ La méthode de coprécipitation classique conduit à la formation de solides mieux cristallisés que les deux autres voies de synthèses étudiées dans ce travail : citrate et coprécipitation rédox.

✓ L'étude de l'adsorption et de la désorption de l'azote sur les oxydes purs et mixtes a montré que ces derniers développent un caractère essentiellement, mésoporeux.

✓ La comparaison de la texture des oxydes mixtes préparés par les différentes méthodes a montré que la méthode citrate conduit à une texture plus homogène que les deux autres méthodes avec une distribution étroite de la taille des pores et que la coprécipitation classique mène à la texture la plus hétérogène.

✓ La mesure des aires BET a montré que la surface spécifique des oxydes mixtes sont plus élevées que celles des oxydes purs et qu'elles sont dépendantes de la méthode de synthèse et de la température de calcination. En effet, les solides préparés par les méthodes de coprécipitation et de précipitation redox possèdent des surfaces beaucoup plus importantes par rapport à l'oxyde mixte préparé par la méthode citrate.

✓ Lorsque la température de calcination augmente de 400 à 500°C, les surfaces spécifiques des solides massiques diminuent à l'exception de celle du solide préparé par la méthode citrate dont la surface spécifique subit une légère augmentation.

Références bibliographiques

1. P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schnetter, *J. Catal.*, 21 (1977) 277.
2. P.K. Gallagher et D.W. Johnson, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 283.
3. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56 (1956) 289.
4. P.K. Gallagher, *Mat. Res. Bull.*, 3 (1967) 225.
5. Y. Tanaka, T. Takeguchi¹, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal. A.*, 279 (2005) 59.
6. Ph. Courty, B. Delmon et C. Marcilly, *Fr 1600128* (1968).
7. P. Eramo, P. Viparelli, S.Fantini, P. Villa, 9th International Symposium "Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts" 10-14 September, 2006, Louvain-laneuve(Belgium).
8. M. Alifanti, Synthesis and optimisation of robust catalysts for the total oxidation of methane. Possible application to the complex emissions from coke ovens, PhD Thesis Université Catholique de Louvain(2001).
9. A. Douy, *CNRS International Journal of Inorganic Materials* 3(2001)699.
10. M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, and B. Delmon, *Chem. Mater.*15(2003)395.
11. X. Qing, H. Duan-ping, W. Chen, L. Joong-hee, H. Wang, *Scripta Materialia* 500(2004) 165.
12. A.M. Chinie, A. Stefan, S. Georgescu, *Romanian Reports in Physics*, 57(2005)412.
13. N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Grange, L. E. Cadus. *Journal of Catalysis*, 231(2005) 232.
14. F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, B. Fazio, L. Spadaro, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2269.
15. F. Arena, J. Negro, A. Parmaliana, L. Spadaro, G. Trunfio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6724.
16. F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, L. Spadaro, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 539.
17. X. Tang, J. Li, L. Wei, J. Hao, *Chin J Catal.* 29(2008) 531
18. Y. Wen, X. Tang, J.Li, J.Hao, L. Wei, *Catal. Comm.* 10 (2009)1157
19. M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158.
20. D. Terribile, A. Trovarelli, C. De Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catal.Today*, 47 (1999) 133.
21. D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 303.265.
22. M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158.
23. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 195.
24. M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158–3164.

25. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierrotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1985/pdf/5704x0603.pdf>
26. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B: Environmental* **32** (2001) 195.
27. G.Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B* : **51**(2004)93
28. D. Delimaris, T. Ionnides, *Appl. Catal. B* **89**(2009)295.
29. G. Avgouropoulos, T. Ionnides, *Appl. Catal. B* : **67**(2006)1.
30. F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave and A. Giroir-Fendler, *Catal. Lett.* **127** (2009)270
31. M.R. Morales, B.P.Barbero,L.E. Cadus, *Fuel*, **87**(2008)1177.
32. M.R. Morales, B.P.Barbero,L.E. Cadus, *Appl. Catal. B* **74**(2007)1.
33. B. De Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, J.R. Gonzalelz-Velasco, *Appl. Catal. A* : **314**(2006)54.

Chapitre III

Réactivité des Catalyseurs

Les oxydes de métaux de transition ont été largement utilisés pour catalyser les réactions d'oxydation totale ou partielle, de plus, il a été montré que l'utilisation d'oxydes mixtes dans ces réactions permet d'améliorer l'activité des oxydes purs en augmentant la réductibilité de ces derniers ou en améliorant leurs propriétés texturales et/ou structurales.

Parmi les oxydes actifs dans les réactions d'oxydation, les oxydes mixtes de cérium et de manganèse ont montré des performances remarquables, ils ont été particulièrement utilisés dans les réactions de combustion des composés organiques volatils et plusieurs auteurs ont montré que la composition optimale dans les réactions d'oxydation des COV en phase gaz correspond à un rapport molaire Mn/Ce=1.

Dans cette optique, ce chapitre rapportera l'effet de la méthode de préparation et de la température de calcination sur les performances catalytiques d'oxydes mixtes Mn-Ce-O dans la réaction de combustion du toluène en phase gaz. D'autre part, le comportement d'un solide à base de manganèse et de cérium supporté sur alumine sera également rapporté.

Les paramètres influençant les performances catalytiques des solides dans la réaction de combustion du toluène examinés dans cette étude sont :

- ✓ la température de réaction.
- ✓ Le temps d'exposition au mélange réactionnel

III.1.conditions expérimentales et méthodes de calcul

III.1.1. Conditions expérimentales

La réaction de combustion du toluène a été réalisée en utilisant l'air comme agent oxydant. Les tests catalytiques ont été conduits dans un réacteur catalytique à lit fixe en pyrex fonctionnant en régime dynamique et à pression atmosphérique ; les conditions opératoires sont résumées ci-dessous (tableau III.1).

Pour chaque mesure, une masse de 200 mg de catalyseur a été prétraitée sous air à 300°C pendant 15 minutes.

Tableau III.1 : Conditions opératoires de la réaction.

Température de réaction (°C)	150-400
Température de calcination (°C)	400 et 500
Débit volumique total (l/h)	3
Masse du catalyseur (mg)	200
Pression (atm)	1
Pression toluène à 0°C	6.5 mmHg

III.1.2. Méthodes de calcul

Les performances catalytiques des solides seront caractérisées par la conversion totale du toluène (C_7H_8) calculée par la formule donnée ci-dessous :

$$Conv(toluène)(\%) = \frac{n(toluène)_i - n(toluène)_r}{n(toluène)_i} * 100 = \frac{S(toluène)_i - S(toluène)_r}{S(toluène)_i} * 100$$

$n(toluène)_i$ = nombre de moles de C_7H_8 à l'entrée du réacteur ;

$n(toluène)_r$ = nombre de moles de C_7H_8 n'ayant pas été transformé ;

$S(toluène)_i$ = surface du pic de toluène analysé en amont du réacteur (le réactif est analysé avant son passage par le réacteur) ;

$S(toluène)_r$ = surface du pic de toluène mesuré en aval du réacteur.

III.2. Performances catalytiques des solides

III.2.1. Conversion du toluène en phase homogène

Dans le but de vérifier l'importance de la participation des réactions de combustion en phase gazeuse, un test a été conduit dans les mêmes conditions réactionnelles citées ci-dessus dans un réacteur vide (en absence de catalyseur), la température de la réaction a été variée entre 150 et 500°C. L'évolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction est représentée sur la figure III.1.

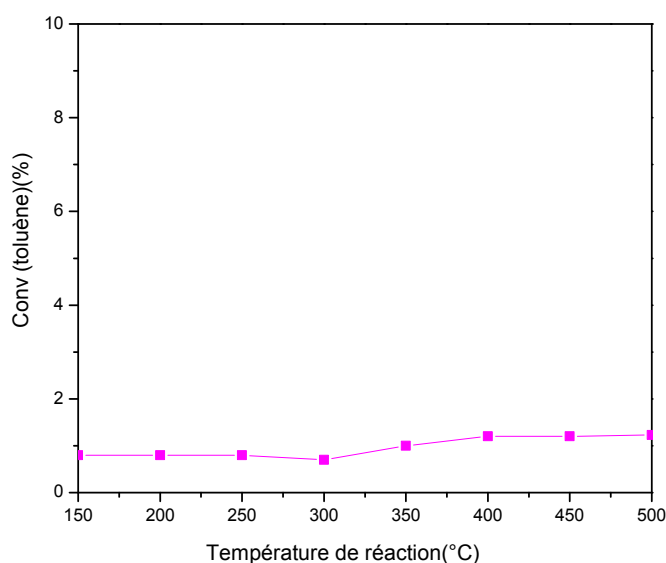


Figure III.1 : Evolution de la conversion du toluène en fonction de la température dans un réacteur vide.

Les résultats représentés sur la figure III.1 montrent que la conversion du toluène dans un réacteur vide est négligeable dans tout le domaine de la température étudié, confirmant ainsi que la réaction de combustion du toluène en phase homogène peut être négligée et ce jusqu'à une température de réaction de 500°C.

III.2.2. Etude de la réaction de combustion du toluène sur les solides massiques $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

III.2.2.1. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps

Afin de repérer le temps nécessaire aux solides pour atteindre un régime stationnaire, nous avons étudié l'évolution des performances catalytiques des solides préparés en fonction du temps d'exposition au mélange réactionnel (toluène + air) en analysant ce mélange à des intervalles de temps réguliers. La figure III. 2 illustre les variations de la conversion du toluène en fonction du temps à une température de réaction de 250°C.

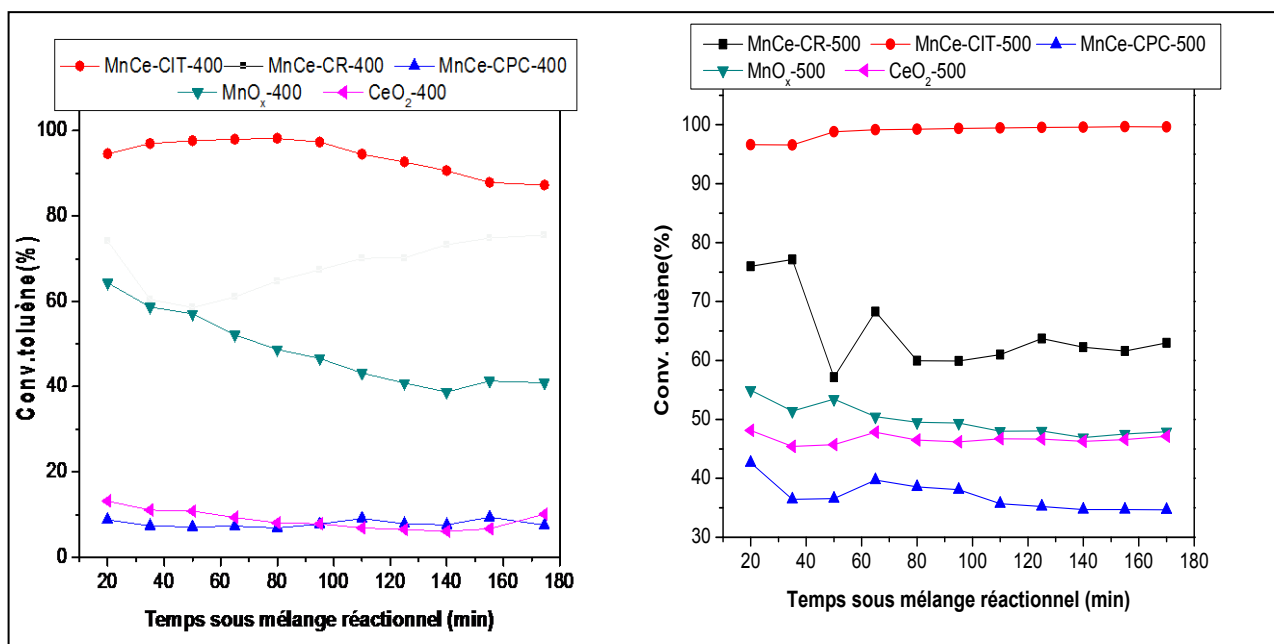


Figure III.2: Evolution de la conversion du toluène en fonction du temps de la réaction pour les solides MnO_x , CeO_2 et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400°C et 500°C. ($T_{\text{réaction}} = 250^\circ\text{C}$).

L'examen de la figure III.2 montre que :

- ✓ Les deux oxydes préparés par la méthode citrate et coprécipitation rédox semblent être les plus actifs.
- ✓ Le solide préparé par la méthode citrate semble aussi présenter la meilleure stabilité sous mélange réactionnel
- ✓ Globalement, les solides atteignent un régime stationnaire au bout de 160 minutes de réaction, un temps, égal ou supérieur, à cette valeur, sera choisi par la suite pour la mesure de la conversion catalytique des différents solides.
- ✓ D'une manière générale, les solides calcinés à 500°C atteignent un régime stationnaire plus rapidement que les solides calcinés à 400°C.
- ✓ La désactivation, observée pour certains solides, a lieu au début de l'exposition au mélange réactionnel, elle serait due à un blocage des plus petits pores par une adsorption irréversible du réactif. Ceci est corroboré par le fait que les solides calcinés à plus haute température ne présentent pas de désactivation ou alors celle-ci s'observe à un degré moindre.

III.2.2.2. Etude des performances catalytiques des solides en fonction de la température de réaction

L'évolution des performances catalytiques des oxydes purs MnO_x et CeO_2 ainsi que leurs oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ en fonction de la température de réaction a été examinée dans le domaine de température 150-400°C. Cette étude a été réalisée en faisant varier d'autres paramètres qui sont : la méthode de préparation et la température de calcination.

✓ Effet de la méthode de préparation

Les résultats de l'évolution des performances catalytiques des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ préparés par différentes méthodes en fonction de la température de réaction sont représentés sur la **figure III.3**, les profils de conversion des oxydes purs sont également représentés.

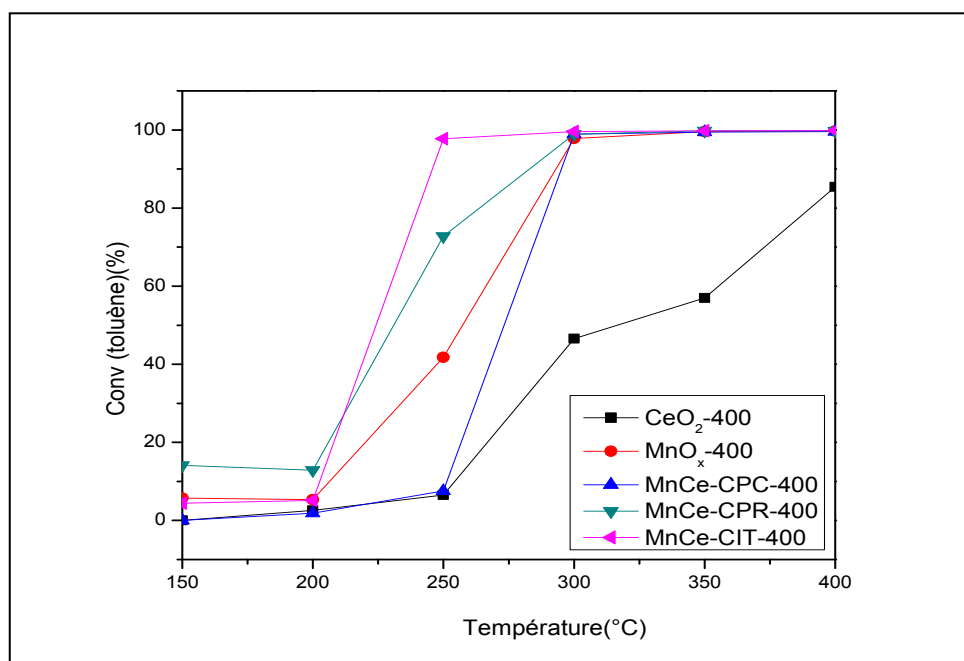


Figure III.3 : Evolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs CeO_2 , MnO_x et $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400°C

L'analyse des résultats obtenus permet de remarquer que :

- la cérine présente une conversion en toluène très faible jusqu'à une température de 250°C, cette conversion augmente graduellement après 250°C mais n'atteint pas 100% à 400°C
- l'oxyde de manganèse présente une conversion faible, jusqu'à une température de 200°C, celle-ci augmente par la suite pour atteindre 100% à 300°C. Cet oxyde est plus actif que la cérine dans tout le domaine de température 150-400°C

- les deux oxydes mixtes préparés par coprécipitation montrent deux profils différents : en effet à basse température :
 - le solide préparé par coprécipitation rédox présente la meilleure conversion du toluène comparé aux oxydes mixtes et purs.
 - le solide préparé par coprécipitation classique présente la plus faible conversion du toluène, plus faible même que celle atteinte par le solide MnO_x .
- L'oxyde mixte préparé par la méthode citrate présente la plus basse température de conversion totale du toluène.

Les performances catalytiques peuvent aussi être comparées à isoconversion, le tableau III.2 regroupe les températures correspondant aux conversions 10, 50 et 90%.

Tableau III.2 : Températures d'isoconversion pour les solides massiques calcinés à 400°C.

Solide	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
MnCe-CR-400	< 150	230	282
MnCe-CIT-400	203	224	245
MnO_x-400	206	258	293
MnCe-CPC-400	252	273	295
CeO₂-400	255	316	>400

Il est intéressant de remarquer que le solide le plus actif à basse conversion est le MnCe-CR-400, alors qu'à haute conversion c'est le MnCe-CIT-400 qui est le plus actif. La cérine possède l'activité la plus faible et le solide préparé par coprécipitation possède une activité plus faible que celle de l'oxyde pur MnO_x .

La **figure III.4** illustre les performances catalytiques des différents solides préparés par les méthodes : citrate, coprécipitation des carbonates et d'hydroxydes et coprécipitation

rédox calcinés à 500°C en plus des performances des oxydes purs calcinés à la même température.

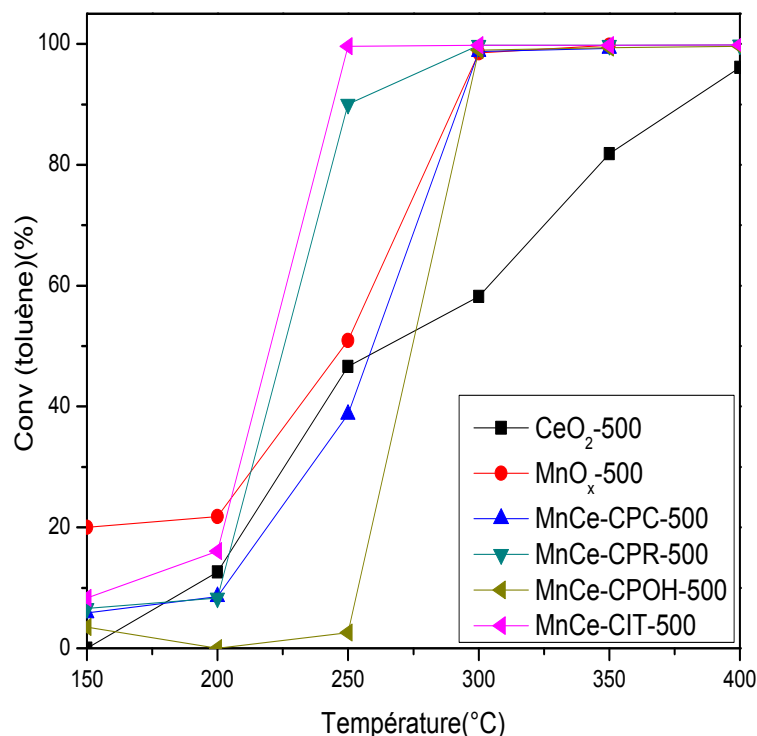


Figure III.4 : Evolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs CeO₂, MnO_x et MnO_x-CeO₂ calcinés à 500°C.

L'examen de la figure III.4 permet de dégager les points suivants :

- Le solide MnO_x présente la meilleure conversion à basse température parmi tous les solides étudiés.
- La cérine présente une activité nulle à 150°C, la conversion du toluène augmente par la suite graduellement pour atteindre environ 90% à 400°C.
- Dans le domaine de température 200-300°C, les solides préparés par les méthodes coprécipitation rédox et citrate exhibent les meilleures conversions de toluène, néanmoins, le catalyseur MnCeCIT-500 atteint 100% de conversion du toluène à 250°C, alors que le solide MnCe-CR-500 ne présente que 90% de conversion à la même température.
- Le solide MnCe-CPC-500 présente une plus faible conversion que les deux solides préparés par les méthodes coprécipitation rédox et citrate et ce dans tout le domaine de

température, il présente également une plus faible conversion que la cérine dans le domaine de température 175-250°C.

- Le solide préparé par coprécipitation de l'hydroxyde présente quand à lui, un profil de conversion du toluène particulier, caractérisé par une conversion quasi nulle jusqu'à une température de 250°C, et qui augmente rapidement pour atteindre 100% à 300°C.

Le tableau III.3 regroupe les températures d'isoconversion obtenues pour les solides massiques calcinés à 500°C pour des conversions : 10, 50 et 90%.

Tableau III.3 : Températures d'isoconversion pour les solides massiques calcinés à 500°C.

Solide	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
MnO_x-500	<150	249	290
MnCe-CIT-500	161	220	244
MnCe-CR-500	206	226	253
MnCe-CPC-500	202	259	292
CeO₂-500	189	266	378
MnCe-CPOH-500	254	274	295

A haute conversion (50 et 90%), l'ordre d'activité des solides calcinés à 500°C est le même que celui obtenu pour les oxydes calcinés à 400°C. A l'inverse, à faible conversion, l'oxyde de manganèse est le plus actif suivi par l'oxyde préparé par la méthode citrate.

L'oxyde préparé par la méthode de coprécipitation d'hydroxydes est le solide le moins actif, il est même moins actif que la cérine à 10 et 50% de conversion. Ce comportement singulier ne peut être totalement expliqué à ce niveau du travail, vu que ce solide n'a pas été complètement caractérisé.

✓ Effet de la température de calcination

Les figures III-5 et III-6 illustrent l'effet de la température de calcination sur les performances catalytiques des oxydes purs MnO_x, CeO₂ et les oxydes mixtes MnO_x-CeO₂.

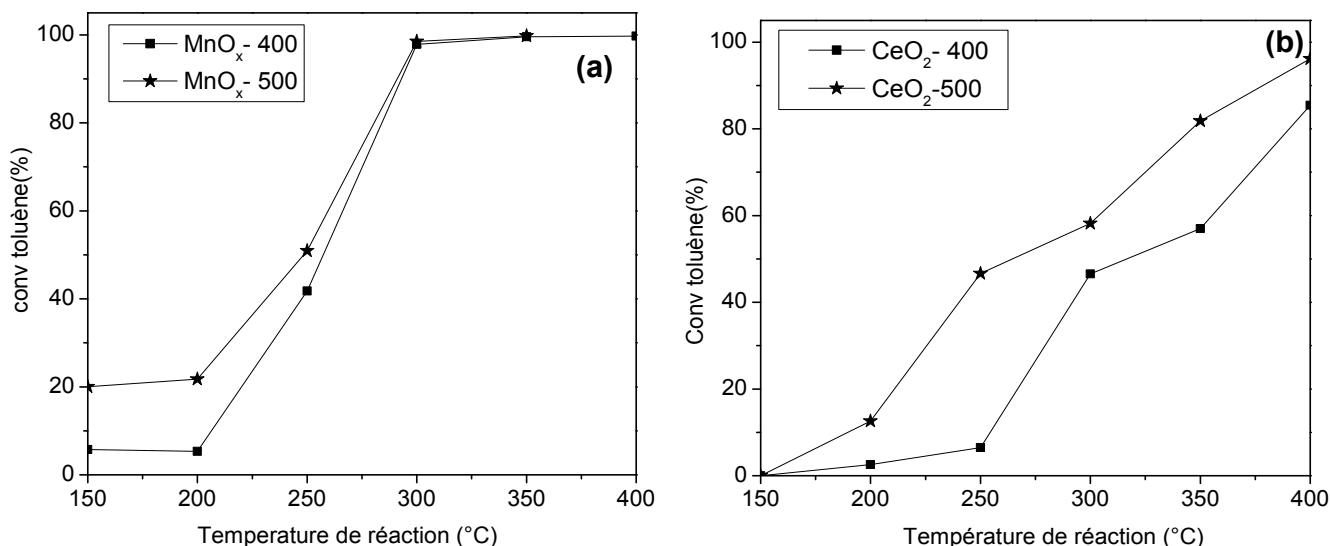


Figure III.5 : effet de la température de calcination sur les oxydes purs MnO_x et CeO₂ calcinés à 400 et 500°C

D'après les résultats illustrés sur la figure III.5, on note que :

- ✓ l'augmentation de la température de calcination de 400°C à 500°C améliore nettement la performance catalytique de la cériine CeO₂ (figure III.5.b), et ce pour toute la gamme de température [150-400°C].
- ✓ Pour l'oxyde de manganèse pur, une calcination, à 500°C, conduit à une augmentation de la conversion du toluène pour des températures de réaction comprises entre 150°C et 300°C. Lorsque la température atteint 300°C, la conversion du toluène est totale pour les deux températures de calcination.

La figure III.6 illustre l'effet de la température de calcination sur les performances catalytiques des oxydes mixtes :

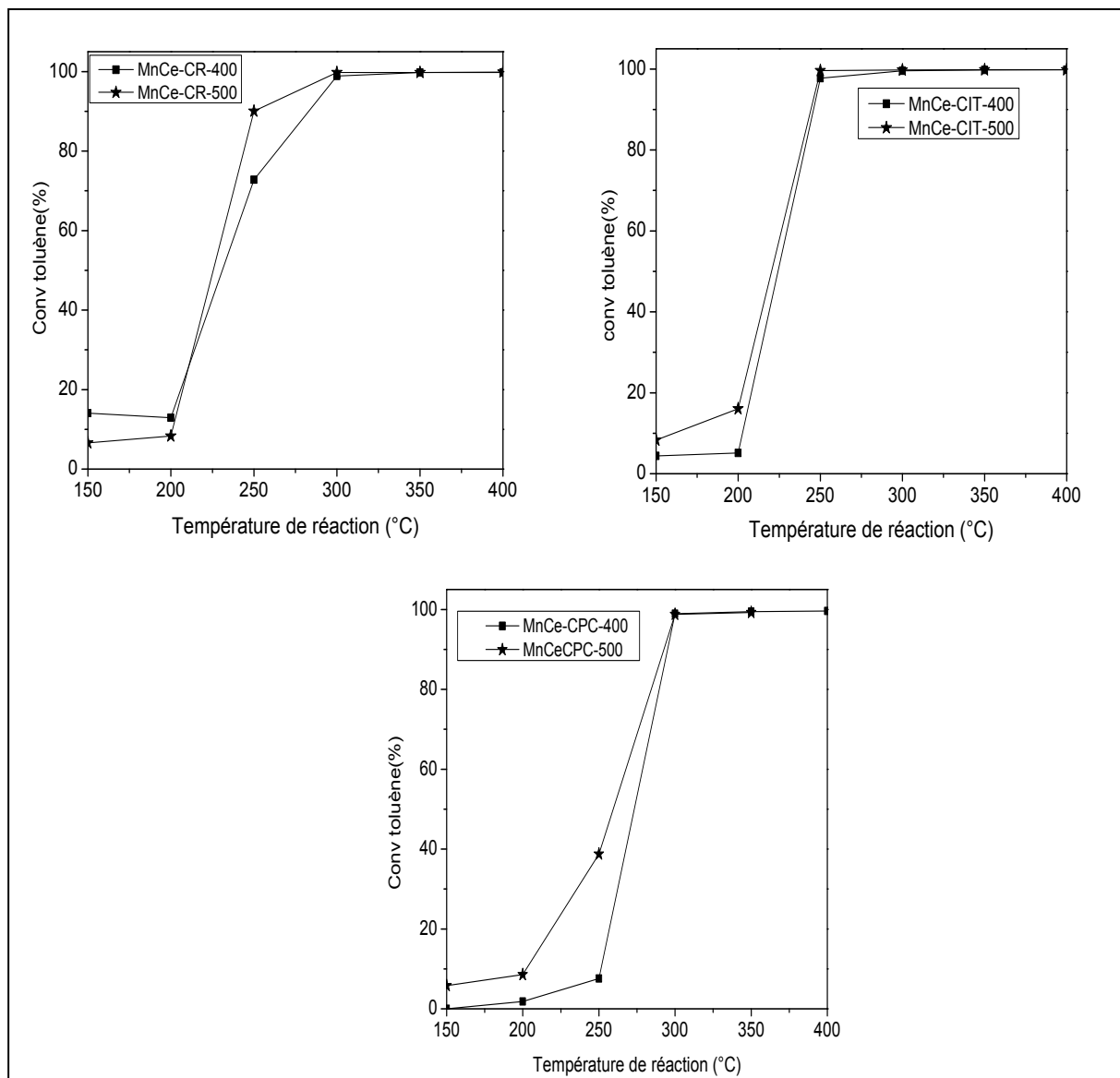


Figure III.6 : effet de la température de calcination sur les oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ calcinés à 400 et 500°C.

L'examen de la figure III.6 permet de constater que :

- l'élévation de la température de calcination n'a pratiquement aucun effet sur les performances catalytiques de l'oxyde préparé par la méthode citrate.
- L'effet de la température de calcination sur les performances du solide préparé par coprécipitation rédox peut aussi être considéré comme négligeable, en effet, la différence de conversion maximale entre le solide calciné à 500°C et celui calciné à 400°C est de 17%.
- Dans le cas de l'oxyde préparé par coprécipitation, la température de calcination a un effet plus marqué, avec une différence maximale entre les conversions observées pour les deux solides atteignant 32%.

- Pour les trois oxydes mixtes, l'augmentation de la température de calcination n'altère pas la température de conversion totale du toluène.

Discussion

La réaction de combustion catalytique du toluène a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature qui ont essayé de corréler l'activité des solides étudiés à leurs propriétés physico-chimiques.

Liotta et al [1] ont montré, pour des solides à base de cobalt et cérium, à diverses compositions, que l'espèce active semble être le Co_3O_4 , dont l'activité, la texture et les propriétés rédox sont fortement modifiées par l'interaction avec la cérine, un optimum d'activité est obtenu pour le solide qui présentait la meilleure dispersion et réductibilité des espèces Co_3O_4 .

Wen et al. [2] ont montré quand à eux, pour des solides MnSn, préparés par coprécipitation et coprécipitation rédox, que la méthode rédox conduit à un solide où Mn^{4+} prédomine alors que dans le solide, préparé par la méthode de coprécipitation, les espèces Mn^{3+} prévalent, la prédominance du degré d'oxydation (IV) est accompagnée par une augmentation du nombre de défauts de structure du solide et une augmentation conséquente de l'activité catalytique oxydante.

Pour les solides Mn-Ce, il a été montré que l'addition de faibles quantités de cérium affecte, remarquablement, l'état d'oxydation du manganèse, en effet, Imamura et al. [3] ont suggéré qu'il y a transfert d'oxygène du cérium vers le manganèse. De plus, dans une étude de l'effet de la température de calcination sur le degré d'oxydation du manganèse dans des systèmes Mn-Ce-O, Qi et al. [4] ont trouvé qu'une calcination à 750°C , conduit à un solide contenant principalement du manganèse (III) alors qu'une calcination à 400°C , conduit à la formation majoritaire de manganèse (IV), et une calcination à 500°C produit un mélange Mn(III)-Mn(IV).

L'activité oxydante des solides MnCe peut être reliée au degré d'oxydation du manganèse [2,5], à la capacité de stockage de l'oxygène, à la mobilité de l'oxygène de réseau de la cérine [4, 6,7] et aux défauts de la surface [5,8].

Par ailleurs, le dopage de solides MnCe par de faibles quantités de potassium améliore leur activité et stabilité [9], en effet, le potassium participerait à la création d'un environnement riche en électrons, nécessaire à l'activation de l'oxygène.

Dans ce travail, les points suivants peuvent être dégagés :

- L'oxyde de cérium pur est moins actif que l'oxyde de manganèse dans toute la gamme de température étudiée [150-400°C].
- L'addition du manganèse à l'oxyde de cérium, améliore, de manière générale, la performance catalytique de ce dernier. Les oxydes préparés par les méthodes citrate et coprécipitation rédox présentent les meilleures activités.
- L'oxyde préparé par coprécipitation des hydroxydes est le solide le moins actif parmi les oxydes mixtes.

La meilleure activité du manganèse par rapport au cérium montre que la mobilité de l'oxygène n'est pas le facteur déterminant pour la réaction d'oxydation du toluène et pourrait suggérer que la réaction se fait selon un mécanisme d'Eley Rideal, où le toluène viendrait interagir avec des espèces d'oxygène adsorbées à la surface.

L'amélioration de l'activité catalytique de l'oxyde de manganèse lorsque la température de calcination augmente indiquerait que l'oxyde Mn_2O_3 est plus actif que Mn_3O_4 dans la réaction d'oxydation du toluène, l'espèce active serait donc du manganèse dans un degré d'oxydation élevé.

L'activité des oxydes mixtes peut être classée comme suit selon la méthode de préparation:

Citrate > coprécipitation-rédox >> coprécipitation-carbonates > coprécipitation-hydroxydes

La coprécipitation classique semble mener aux résultats les plus négatifs quand à l'activité catalytique, les caractérisations avaient montré que les solides préparés par coprécipitation présentaient la taille de cristallite la plus élevée, cette meilleure cristallinité indiquerait une plus faible proportion de défauts de surface nécessaires à l'activation de l'oxygène et serait à l'origine de la faible activité de ces solides.

De plus, la faible activité du solide préparé par coprécipitation des hydroxydes en utilisant, comme agent précipitant la potasse, a permis d'exclure la participation des traces de potassium qui seraient contenus dans le solide MnCe-CR suite à l'utilisation de la potasse comme source de OH^- .

Pour les deux oxydes préparés par les méthodes redox et citrate, l'activité catalytique est liée au degré d'oxydation du manganèse mais aussi à leurs propriétés structurales. En effet, Arena et al [10] avait montré qu'un solide MnCe préparé par la méthode redox contient une plus grande proportion de manganèse (IV) comparé au solide préparé par coprécipitation mais aussi qu'il possédait la plus faible cristallinité, une taille des pores plus homogène et une meilleure réductibilité. Pour notre part, les solides citrates possèdent aussi les tailles de cristallites les plus faibles et la plus étroite distribution de la taille des pores, ce qui conduit aux meilleures performances catalytiques. De plus, la méthode citrate est connue pour créer une bonne interaction entre les différentes composantes du solide, de même, Arena [10] montre que la coprécipitation redox conduit à une interaction au niveau moléculaire entre les deux oxydes.

III.2.3. Etude de la réaction de combustion du toluène sur les solides supportés

III.2.3.1. Stabilité des catalyseurs supportés en fonction du temps

Tout comme pour les oxydes massiques, l'évolution de l'activité (évaluée par le taux de conversion du toluène) en fonction du temps pour chacun des catalyseurs supportés a été suivie.

✓ Solide Mn/CeO₂

La figure III.7 illustre les variations de la conversion du toluène, à 350°C, en fonction du temps pour le solide Mn/CeO₂.

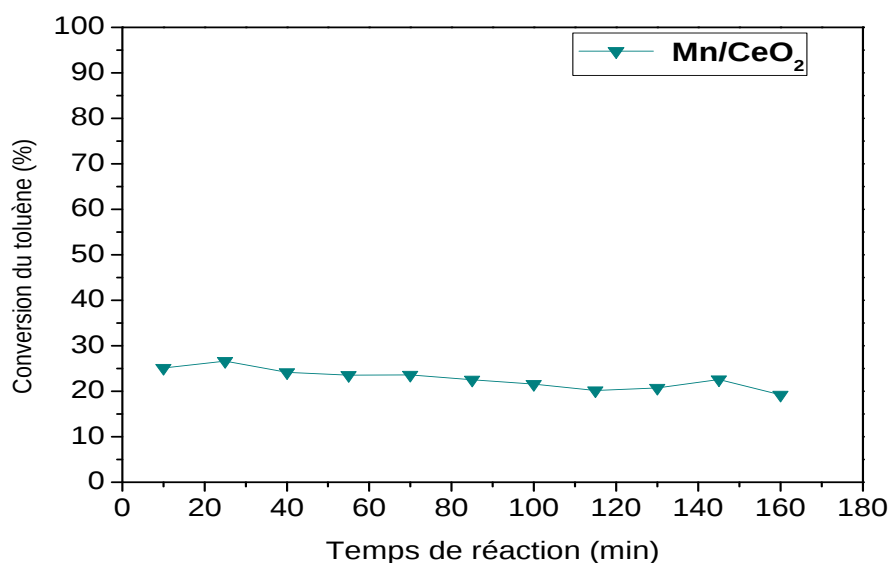


Figure III.7: Evolution de la conversion du toluène à 350°C en fonction du temps pour le solide Mn/CeO₂.

On remarque que le solide présente une bonne stabilité à la température de 350°C et que la conversion se stabilise autour de 20%.

✓ Solides supportés sur alumine

La figure III.8 regroupe les variations de la conversion du toluène à 300°C pour les oxydes supportés sur alumine.

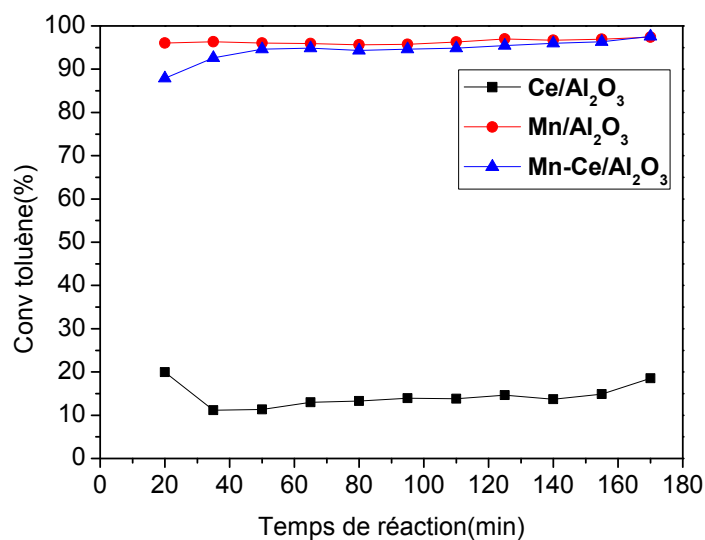


Figure III.8: Evolution de la conversion du toluène, à 300°C, en fonction du temps de la réaction pour les solides $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les solides $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, qui ont conduit à une conversion du toluène supérieure à 90% à cette température, montrent également une très bonne stabilité durant 3 heures d'exposition au mélange réactionnel, et ce dès les premières minutes de test.

III.2.3.2. Influence de la température de réaction

La figure III.9 englobe les courbes d'évolution de la conversion en fonction de la température de réaction pour les solides supportés.

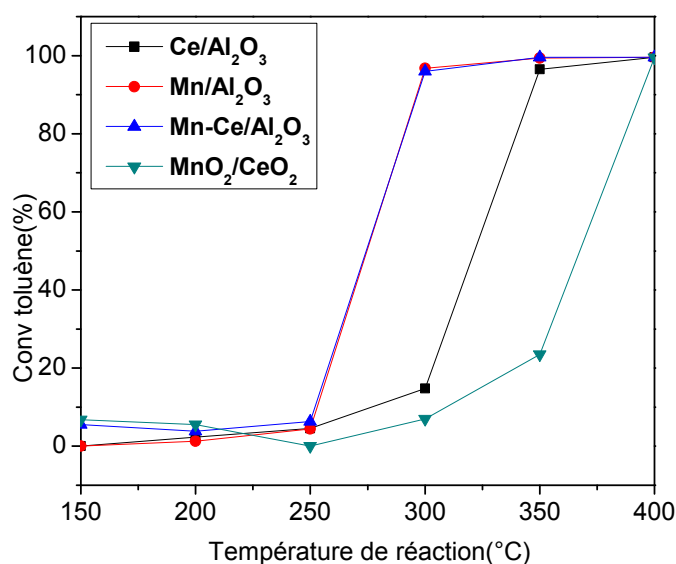


Figure III.9 : Evolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs supportés.

L'évolution des performances catalytiques des solides supportés, en fonction de la température de réaction, montre que :

- ✓ La conversion du toluène est assez faible sur tous les solides supportés à basse température, en effet, elle ne dépasse pas les 10% pour une température de réaction inférieure ou égale à 250°C.
- ✓ On constate une amélioration de la conversion du toluène dans le cas des solides supportés sur alumine, en effet, nous avons observé une conversion de 96% pour les solides $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contre une conversion de 15% pour le solide $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 300°C. indiquant que les solides contenant le manganèse sont plus actifs.

- ✓ Le solide Mn/CeO₂ présente la plus faible performance catalytique de la série étudiée, et n'atteint une conversion totale du toluène qu'à 400°C.

Le tableau III.4 regroupe les températures d'isoconversion des solides supportés .

Tableau III.4 : Températures d'isoconversion pour les solides supportés

Solide	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
Mn/CeO ₂	309	367	393
Mn/Al ₂ O ₃	253	274	296
Ce/Al ₂ O ₃	278	321	346
MnCe/Al ₂ O ₃	251	274	296

L'ordre d'activité des solides est le même à tous les niveaux de conversion.

Discussion

Les métaux et oxydes de métaux sont souvent utilisés sous la forme supportée pour assurer une bonne dispersion des phases actives et une meilleure résistance thermique des solides.

Le solide supporté sur la cérine montre la performance catalytique la plus faible, ceci serait en relation avec la faible surface spécifique de la cérine commerciale utilisée, l'utilisation d'une cérine avec une surface plus élevée permettrait de conclure par rapport aux interactions créées entre le cérium et le manganèse lorsque celui-ci est introduit par imprégnation.

Pour les oxydes supportés sur alumine, on confirme que l'espèce active est bien le manganèse, les deux solides contenant le manganèse et le cérium simultanément ou le manganèse seul, présentent la même activité catalytique, néanmoins il ne faut pas perdre de vue que la charge de manganèse est plus importante dans le solide Mn/Al₂O₃, la comparaison de l'activité par mole de manganèse serait en faveur de l'oxyde mixte et montrerait l'effet positif de l'ajout du cérium dans le cas des solides supportés.

La comparaison des résultats obtenus dans ce travail pour les solides supportés sur alumine avec ceux de la littérature [11] pour des systèmes à base de manganèse supporté sur

alumine préparée par sol gel montrent que les solides du présent travail, sont plus actifs en effet la température T_{50} trouvée par les auteurs est de 302°C , valeur légèrement plus élevée comparée à la valeur trouvée dans ce travail : 296°C .

III.3.Conclusion

L'étude de la réactivité des solides préparés ainsi que leur stabilité en fonction du temps nous a permis de conclure que :

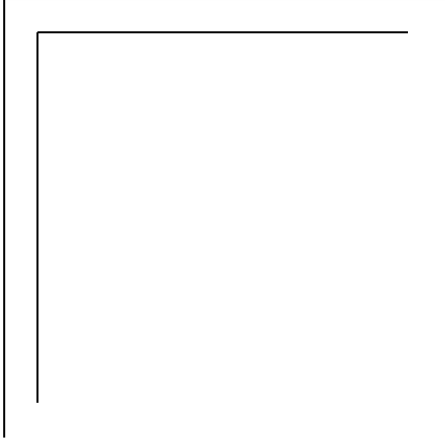
- ✓ Les différents systèmes élaborés à base de cérium et /ou de manganèse, qu'ils soient, massiques ou supportés, sont globalement actifs dans la réaction de combustion du toluène.
- ✓ Les différents résultats ont permis de relier l'activité de ces catalyseurs à la présence d'espèces de manganèse dans des états d'oxydation les plus élevés.
- ✓ La méthode de préparation influence fortement les propriétés catalytiques des oxydes mixtes.
- ✓ Les performances catalytiques des oxydes purs CeO_2 , MnO_x ainsi que ceratins de leurs oxydes mixtes préparés dépendent de la température de calcination. En effet, une amélioration de leur activité est observée lorsque les précurseurs sont traités à 500°C .
- ✓ L'activité des oxydes mixtes peut classée comme suit selon la méthode :

Citrate > coprécipitation-rédox >> coprécipitation-carbonates > coprécipitation-hydroxydes

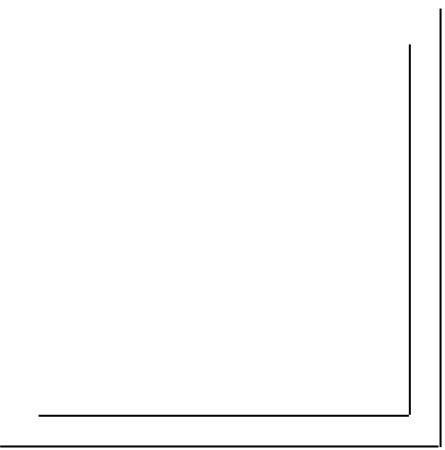
- ✓ Le catalyseur MnCe-CIT, préparé par la méthode citrate et calciné à 500°C , montre la meilleure performance catalytique dans la réaction de combustion du toluène. Cette grande activité a été reliée à ses propriétés texturales particulières (faible taille des cristallites, distribution étroite des mésopores) et à la grande interaction entre le cérium et le manganèse assurée par la méthode de synthèse.
- ✓ Les performances catalytiques oxydes supportés sur alumine indiquent que le manganèse est l'espèce active des solides étudiés mais que le cérium améliore son activité.

Références bibliographiques

1. F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave and A. Giroir-Fendler, *Catal. Lett.* **127** (2009)270.
2. Wen, X. Tang, J.Li, J.Hao, L. Wei, *Catal. Comm.* 10 (2009)1157
3. S. Imamura, M. Shono, N. Okamoto, A. Hamada, S. Ishida, *Appl. Catal. A*, 142 (1996), p. 279
4. G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B* 51 (**2004**) 93.
5. X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, *Appl. Catal. B* 62 (**2006**) 265.
6. Nasr-Allah M. DERAZ *Chinese Journal of Catalysis*, Volume 29, Issue 8, August 2008, Pages 687-695.
7. X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 115.
8. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B* 32 (**2001**) 195.
9. S.T. Hussain, A. Safari, F. Larachi, *J. Catal.* 201 (**2001**) 153.
10. F. Arena , G. Trunfio, J. Negro , L. Spadaro . *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (**2008**) 40.
11. F.N. Aguero, A. Scian, B.P. Barbero, L.E. Cadus, *Catal. Lett.* 128(2009)268.



Conclusion Générale



Conclusion générale

Ce travail s'est articulé autour de la synthèse et de la caractérisation de matériaux catalytiques à base de manganèse et de cérium et l'étude de leur activité catalytique dans la réaction de combustion du toluène utilisant l'air comme agent oxydant. Cette étude nous a permis de classer ces catalyseurs selon leur pouvoir oxydant dans la réaction étudiée, en faisant varier la méthode de préparation et la température de calcination.

Dans ce cadre, et pour répondre aux objectifs de notre travail, nous avons choisi de préparer des oxydes mixtes $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ avec un rapport molaire Mn/Ce fixe et égal à 1. Ces solides ont été synthétisés par trois méthodes différentes: la coprecipitation classique, la coprecipitation rédox et la méthode citrate. Pour examiner l'influence de la température de calcination, nous les avons calcinés à deux températures différentes: 400 et 500°C. Les performances catalytiques des différents solides ont été ensuite testées dans la réaction de combustion du toluène par l'oxygène de l'air dans le domaine de températures 150-400°C.

Les solides obtenus ont été caractérisés par les techniques physico-chimiques d'analyse suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) et la mesure des surfaces spécifiques (BET) .Les principaux résultats obtenus sont:

1. L'analyse DRX a permis de suggérer la formation d'une solution solide entre le manganèse et l'oxyde de cérium, où les ions de manganèse pénètrent dans la matrice de la cérine et ce pour les deux températures de calcination utilisées : 400 et 500°C et quelle que soit la méthode de préparation. Cette solution solide semble se former même dans le cas d'une imprégnation du manganèse sur l'oxyde de cérium ou encore dans le cas d'une coimprégnation du manganèse et du cérium sur l'alumine.
2. La méthode de coprecipitation classique conduit à la formation de solides mieux cristallisés que les deux autres voies de synthèse étudiés dans ce travail : citrate et coprecipitation rédox.
3. La mesure des aires BET a montré que la surface spécifique des oxydes mixtes sont plus élevées que celles des oxydes purs et qu'elles sont dépendantes de la méthode de synthèse et de la température de calcination. En effet, les solides préparés par les méthodes de coprecipitation et de coprecipitation rédox

possèdent des surfaces beaucoup plus importantes par rapport à l'oxyde mixte préparé par la méthode citrate.

4. La comparaison de la texture des oxydes mixtes préparés par les différentes méthodes a montré que la méthode citrate conduit à une texture plus homogène que les deux autres méthodes avec une distribution étroite de la taille des pores et que la coprécipitation classique mène à la texture la plus hétérogène.

Le comportement catalytique des solides préparés a été étudié en fonction de la température et temps de réaction.

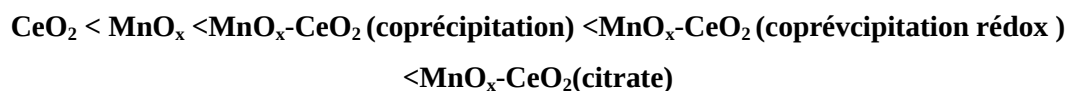
Les principales conclusions issues de cette étude sont :

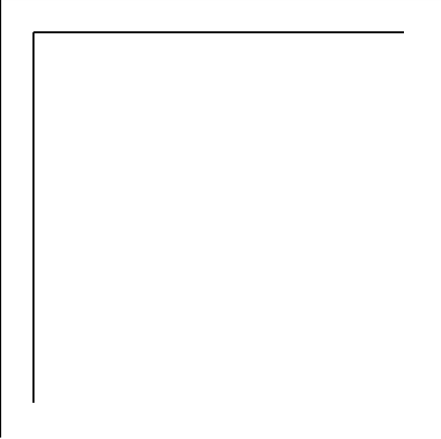
1. Tous les solides étudiés ont montré des performances très satisfaisantes dans la réaction de combustion du toluène et une oxydation totale a été atteinte à partir de 300°C.
2. L'oxyde de cérium pur massique ou supporté est moins actif que celui de manganèse dans toute la gamme de température choisie [150°C-400°C], ce qui indique que l'espèce de manganèse est l'élément responsable de l'activité dans l'oxyde mixte.
3. La variation de la méthode de préparation a permis d'avoir des systèmes avec différents comportements catalytiques dans la réaction étudiée, et de définir la méthode citrate et la coprécipitation rédox comme des techniques simples qui conduisent à des solides possédant des propriétés catalytiques très satisfaisantes.
4. Le catalyseur MnCe-CIT, préparé par la méthode citrate et calciné à 500°C, montre la meilleure performance catalytique dans la réaction de combustion du toluène. Cette grande activité a été reliée à ses propriétés texturales particulières (faible taille des cristallites, distribution étroite des mésopores) et à la grande interaction entre le cérium et le manganèse assurée par la méthode de synthèse.

En résumé, on peut dire qu'à travers ce travail, nous avons pu définir la méthode citrate comme une technique simple et efficace pour la synthèse d'un oxyde

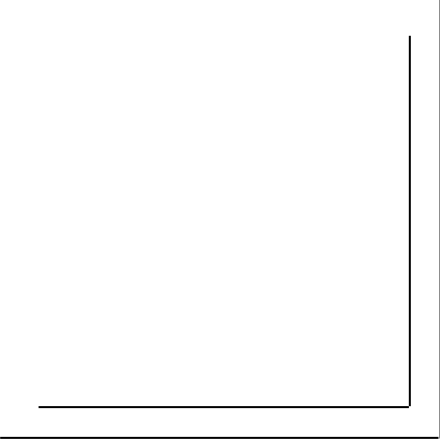
mixte Mn-Ce-O actif. Il a été aussi confirmé que la présence du manganèse dans l'oxyde mixte Mn-Ce-O est responsable de l'activité catalytique. L'oxyde de manganèse Mn_2O_3 est plus actif que Mn_3O_4 , ce qui indique que plus le degré d'oxydation du manganèse présent dans l'oxyde mixte est grand, plus l'activité est élevée.

A l'issue de cette étude, nous avons établi le classement suivant des matériaux étudiés selon leur activité :





Annexes



ANNEXE I

Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs

1. Analyse des isothermes d'adsorption

La connaissance des propriétés texturales et structurales d'un catalyseur a une grande importance car la taille et la porosité des grains ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs repose sur quelques techniques de base : l'analyse des isothermes d'adsorption est certainement l'une des méthodes les plus connues.

1.a. Mesure de la Surface spécifique B.E.T. (S_{BET})

La surface spécifique (exprimée en m^2 par gramme) 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.

✓ Principe

La quantité de gaz adsorbé, à une température donnée, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est décrit par l'équation suivante:

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

Où V : volume adsorbé à une pression P et à une température T

P_0 : pression de vapeur du gaz à la température T

V_m : volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche

C est égal à $\exp((E_1 - E_L)/RT)$, E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_L est sa chaleur de liquéfaction.

En portant $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite, la détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite permet de calculer V_m ; (P/P_0) doit être compris entre 0,05 et 0,35 ; domaine de validité de l'équation). La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique.

$$S = \sigma \frac{v_m}{V_M N 22400}$$

Avec : S : Surface spécifique.

v_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

N : Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

V_M : Volume molaire de l'adsorbat.

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour

N_2 à 77K).

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées dans un appareil automatique Coulter SA3100. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C . La masse de catalyseur utilisée est variable et comprise entre 100 et 500 mg. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250°C pendant 1 heure.

2. 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.

✓ 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 interréticulaire (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 à rayon X. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de références PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data).

➤ **Condition d'analyse :**

- Diffractomètre système : Bruker AXS D-8
- Anti cathode de cuivre : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
- Angle de balayage : $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
- Taille du pas 2θ : 0.0197°
- Temps du pas t : 38s

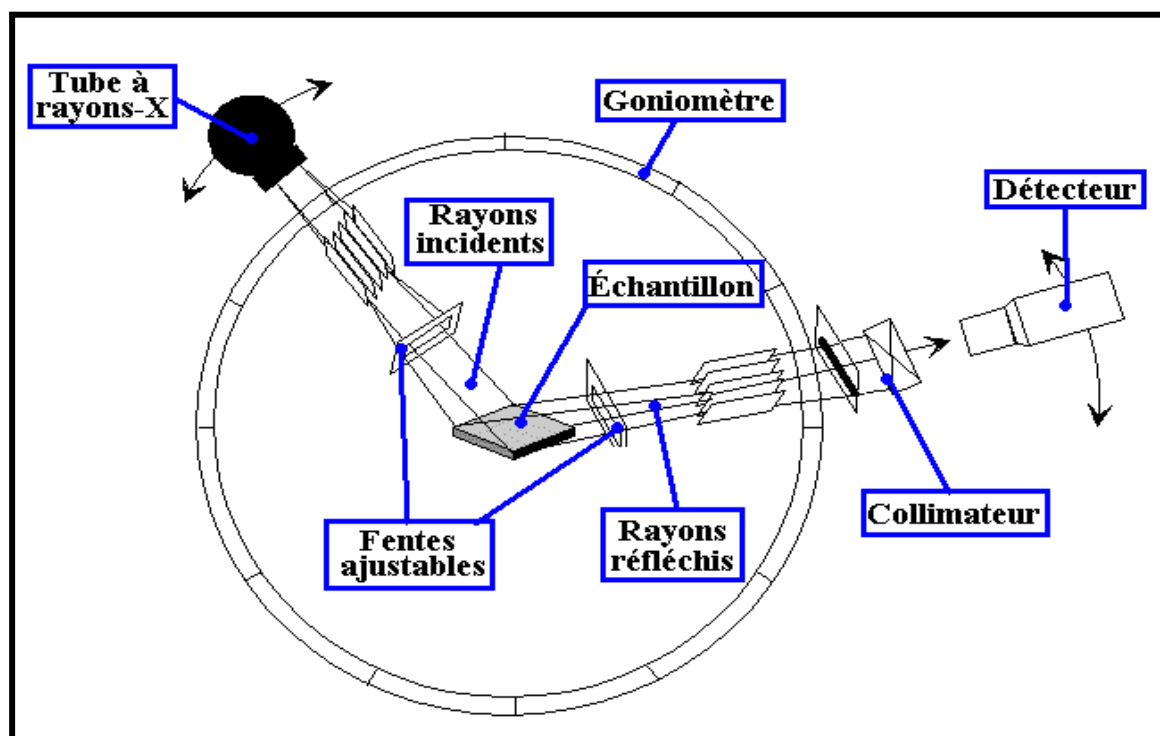


Figure 1. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

ANNEXE II

I. Description du montage catalytique pour l'oxydation totale du toluène

La figure 2 représente un schéma du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides dans la réaction de combustion du toluène. Il est constitué de :

- ♦ Une arrivée d'air muni d'une micro –vanne.
- ♦ Un saturateur plongeant dans un bain de glace.
- ♦ Un réacteur tubulaire en pyrex.
- ♦ Un four muni d'un programmeur de température (chauffage du réacteur).
- ♦ Une sortie vers le chromatographe.
- ♦ Un débitmètre (contrôle du débit).

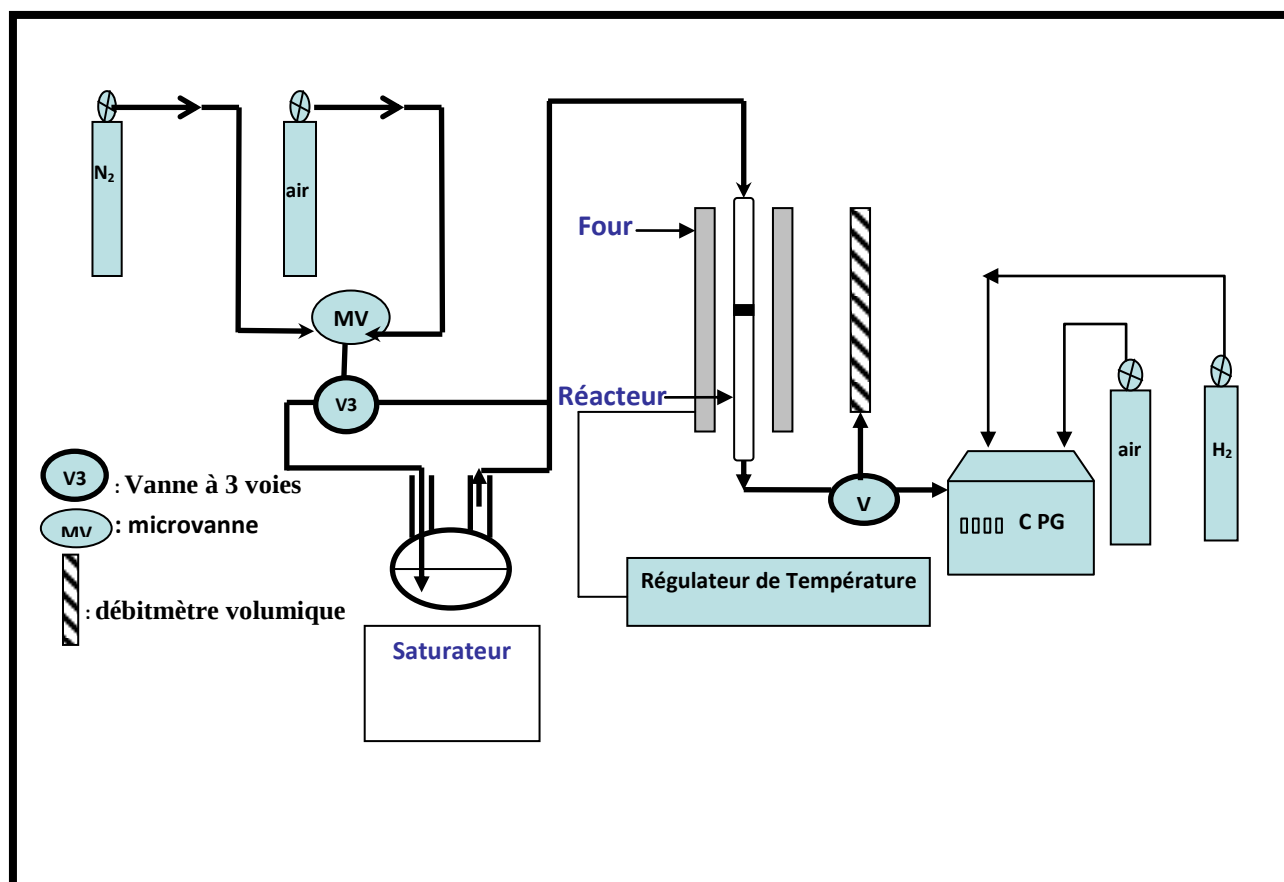


Figure .2 : Appareillage du test catalytique.

2. Procédure d'un test catalytique de combustion du toluène

1^{ère} étape : prétraitement thermique

Une masse de catalyseur préalablement pesée est disposée sur le disque fritté du réacteur qui est disposé au centre du four. Le solide est ainsi traité sous air à 300°C pendant 15 min.

Le débit de l'air est fixé à 50ml/min et la vitesse de chauffe utilisée est de 5°C/min.

Le solide est alors refroidi jusqu'à la température de la réaction : 150°C

2^{ème} étape : Suivi de la réaction catalytique par CPG

Grâce à une vanne à 3 voies, l'air passe d'abord par le saturateur qui contient le toluène à 0°C, le mélange "air- toluène" passe ensuite sur le lit catalytique du réacteur dont la sortie est directement liée à un chromatographe CPG qui sert à analyser les produits de la réaction. Une analyse est effectuée toutes les 10 minutes par injection automatique pendant 3h pour chaque température.

Le système utilisé permet aussi au mélange "air- toluène " de passer directement vers l'analyse afin de les quantifier avant la réaction (injection à blanc)

3. Conditions d'analyse

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de combustion du toluène est effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (« Perkin Elmer » type GC Clarus 500) pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement.

Le chromatographe utilisé est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne remplie en acier inoxydable de type 20% carbowax-chromosorb de longueur 1.8m et de diamètre 1/8". Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

- Température du détecteur : 200°C
- Température de l'injection : 250°C
- Température d'analyse : 150°C
- Le temps total d'analyse : 10min